

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. ö. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. ö. PROFESSOR DER MINERALOGIE UND GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

NEUNTER BAND

MIT 1 KARTE UND 133 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 6 TAFELN



JENA

VERLAG VON GUSTAV FISCHER

1934/35

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. ö. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. ö. PROFESSOR DER MINERALOGIE UND GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

NEUNTER BAND

MIT 1 KARTE UND 133 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 6 TAFELN



JENA

VERLAG VON GUSTAV FISCHER

1934/35

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany.

Nachgedruckt mit Genehmigung des VEB Gustav Fischer Verlags.
Swets & Zeitlinger N.V. — Amsterdam, 1966

Inhaltsübersicht.

Erstes Heft.

	Seite
W. Noll, Zur Genesis porphyrischer Struktur in Gipsgesteinen. Mit 8 Abbildungen im Text	I
Karl Gärtner, Erzmikroskopische und gefügeanalytische Untersuchungen im Bereiche der westlichen Hauptstörung des Rammelsberges. Mit 8 Abbildungen und 7 Dia- grammen im Text	22
Harald Björlykke, Über die Anwendung von Sorelzement zur Herstellung mikroskopischer Dünnschliffe von Mineral- böden usw.	50
Hermann Jung, Über den Asbest vom Klettigshammer bei Wurzbach i. Thür.	52
Waldemar Portmann, Über eine Erzlagerstätte am Hirsch- berge bei Ohorn im Kontakthofe des Lausitzer Granit- massives. Mit 4 Abbildungen im Text	55
Hans-Joachim Born, Der Bleigehalt der Norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen	66
Alexander Köhler und Herbert Haberlandt, Lumi- neszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten.	88
Fred. W. Freise, Gesteinsverwitterung und Bodenbildung im Gebiet der „Terra Roxa“ des brasilianischen Staates S. Paulo. Mit 3 Abbildungen im Text	100
E. Dittler, Über den Chemismus des Steinmeteoriten von Lanzenkirchen in Niederösterreich.	126
Herbert Haberlandt und Alexander Köhler, Fluores- zenzanalyse von Skapolithen.	139

Zweites Heft.

Hermann Borchert, Über Entmischungen im System Cu- Fe-S und ihre Bedeutung als „geologische Thermometer“. Mit 12 Abbildungen im Text und 2 Tafeln	145
Friedrich Hegemann und Albert Maucher, Die Ent- stehung der Kieslagerstätte bei Lam im Bayerischen Wald. Mit 5 Abbildungen im Text	173

	Seite
E. Blanck, J. Braun-Blanquet und W. Heukeshoven, Über einige Bodenprofile und deren zugehörige Wald- vegetation aus der Umgebung von Montpellier. Mit 3 Abbildungen im Text	200
Karl Hoehne, Quantitativ chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. Mit 12 Abbildungen im Text	219

Drittes Heft.

E. Dittler und R. Dworzak, Der Säuerling von Ober- schützen im Burgenlande. Mit einer geologischen Skizze von O. Kühn	269
E. Tröger, Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptiv- gesteinen	286
Fritz K. Mayer, Röntgenographische Untersuchungen an Türkisen. Mit 1 Abbildung im Text	311
Hermann Jung, Zur röntgenographischen Untersuchung an Türkis und anderen Phosphaten	318
Ph. Schmitt, Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes. Mit 33 Abbildungen im Text und Tafel III—IV	321
E. Preuß, Spektralanalytische Untersuchung der Tektite. Mit 9 Abbildungen im Text und Tafel V und VI	365

Viertes Heft.

E. Blanck, W. Credner und E. v. Oldershausen, Bei- träge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung in Siam. Mit 1 Karte und 2 Abbildungen im Text . .	419
G. Koch, Chemische und physikalisch-optische Zusammen- hänge innerhalb der Sprödglimmergruppe. Mit 5 Ab- bildungen im Text	453
Julius Holzner, Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonmineralien und entsprechender Silikate drei- wertiger und zweiwertiger Metalle	464
Friedrich Schwake, Erzmikroskopische Untersuchung des Kupfererzvorkommens von Nieder-Marsberg (West- falen). Mit 20 Abbildungen im Text	486
E. Blanck und R. Themnitz, Zweiter und letzter Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Ver- witterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen	529

Zur Genesis porphyrischer Struktur in Gipsgesteinen

Von W. Noll, Hannover.

Mit 8 Abbildungen im Text.

Porphyrische Strukturen gehören bei chemisch-sedimentären Gesteinen keineswegs zu den häufigen Strukturtypen; es kommt ihnen auch nicht entfernt die Bedeutung zu, die porphyrische Entwicklung bei Eruptiven und porphyroblastische Struktur bei Metamorphen haben. Zudem sind porphyrische Strukturen ganz offenbar auf nur einige Sedimenttypen beschränkt — abgesehen stets von den klasto-porphyrischen Texturen. Man kennt sie relativ am häufigsten von Gipsgesteinen, seltener sind sie auch von Anhydritgesteinen¹⁾ und Salzgesteinen²⁾ erwähnt, bei Karbonatgesteinen sind sie meines Wissens nie ausdrücklich beschrieben worden.

Grundsätzlich stellen sich der genetischen Deutung porphyrischer Strukturen in chemischen Sedimenten erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, sofern man versucht, eine Parallele zur Bildung porphyrischer Strukturen in magmatischen Gesteinen zu ziehen. Die Schwierigkeiten liegen einmal darin, daß in den in Betracht kommenden Sedimenten u. U. ziemlich rein monomineralische Gesteine vorliegen können, in denen ein und dasselbe Mineral als Einsprengling und in der Grundmasse auftritt. Die physikalisch-chemische Behandlung hat es also mit Einstoffsystemen zu tun und verfügt nicht über die Möglichkeit, aus dem Verlauf von Kristallisationsbahnen wie bei den magmatischen Mehrstoffsystemen porphyrische Strukturentwicklung abzuleiten. Dazu kommt die rein mechanische Schwierigkeit, daß schwebende Bildung und langsames Ab-

¹⁾ C. Gage, Flachfallende, diluviale Überschiebungen im holsteinischen Zechsteinanhydrit. Z. dtsh. geol. Ges. 65, 121, 1913.

²⁾ O. Renner, Salzlager und Gebirgsbau im Mittleren Leinetal. Arch. f. Lagerst.forsch., Heft 13, 1914.

sinken der Einsprenglinge im sedimentierenden Meerwasser wegen der geringen Viskosität des wässerigen Mediums unmöglich ist.

Anders, wenn man versucht, die sedimentäre Porphyrbildung als eine Art Porphyroblastenbildung wie bei metamorphen Gesteinen aufzufassen. Hier scheinen viel eher Möglichkeiten zu einer Erhellung des Problems gegeben, ohne daß sich jedoch die Notwendigkeit ergäbe, den Vorgang bereits in das Stadium metamorpher Veränderungen zu verlegen. Bieten sich doch im Verlaufe diagenetischer und postdiagenetischer Veränderungen gerade bei den in Betracht kommenden reaktionsfähigen chemischen Sedimenten Möglichkeiten genug zu Sekundärreaktionen und Umkristallisationen.

Die folgenden Beschreibungen und Erörterungen beziehen sich ausschließlich auf Gipsgesteine. Gerade bei ihnen ist man leicht versucht, an eine sekundäre Entstehung der porphyrischen Struktur zu denken, wenn man berücksichtigt, daß für viele Gipsvorkommen die Möglichkeit einer sekundären Bildung aus Anhydrit (Primärabscheidung als Anhydrit; oder Primärabscheidung als Gips, Umwandlung in Anhydrit, Rückbildung aus Anhydrit) gegeben ist. Für derartige nachträgliche Gipsbildungen steht natürlich eine Theorie der Porphyrbildung durch primäre Ausscheidungsvorgänge überhaupt nicht zur Erörterung. Inwieweit die einzelnen Gipsvorkommen als primäre oder sekundäre Bildungen anzusehen sind, ist aber meist noch ganz unklar, wenn es auch für die meisten der geologisch alten Gipse angenommen wird, daß sie Hydratationsprodukte von sekundärem Anhydrit sind. Es schien mir jedoch nicht angebracht, über die Grenzen dieser Möglichkeit hinaus allgemein eine sekundäre Entstehung der (älteren) Gipsgesteine vorauszusetzen, da sie in vielen Fällen mehr gefordert, als nachgewiesen erscheinen dürfte, sondern ich habe mich bemüht, nach anderen Kennzeichen zu suchen, die auf die Entstehung der Porphyroblasten unabhängig von der Annahme primärer oder sekundärer Entstehung des Gipses Licht werfen. Über solche Kriterien soll hier zunächst berichtet werden, auf die Beziehungen der Porphyrbildung zu einer eventuell stattgehabten Anhydrit-Gipsumwandlung wird in einer anderen Arbeit einzugehen sein.

Die Beobachtungen sind zu einem großen Teil an Material der Porphyrgipsvorkommen des Röt in der Umgebung von Jena gemacht (Katzenwinkel bei Kunitz; Sophienhöhe; Gembdental; Brauckmannscher Garten; Bürgel; Gumperda; Wogau). Von diesen stratigraphisch gleichwertigen Vorkommen (zugehörig zu den fossilfreien Gipsen des unteren Röt) ist in allererster Linie dasjenige vom Katzenwinkel bei Kunitz berücksichtigt, das zur Zeit den übersichtlichsten und frischesten Aufschluß in den Rötgipsen bietet. Viele Proben dieser Vorkommen, unter ihnen gerade zahlreiche der für das Problem aufschlußreichsten Stücke, wurden mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Oberlehrer E. Weise in Kunitz zur Verfügung gestellt.

Weiteres Material lieferte ein Porphyrgipsvorkommen des Zechsteines (?) der Giesener Berge bei Hildesheim; des oberen Jura bei Holzen im Hils, Hannover; und des oberen Zechsteines von Eschwege bei Kassel.

Bei einer Umsicht in der Literatur empfindet man den oft fühlbaren Mangel an petrographischen Bearbeitungen der Sedimentgesteine. Über Gipsgesteine existieren nur einige wenige Monographien. Von allgemeiner Bedeutung ist besonders die Hammerschmidts¹⁾. Besondere Bedeutung für die Jenaer Gipsvorkommen hat die Arbeit Kalkowskys²⁾. In der geologischen Literatur finden sich verstreut Einzelbeobachtungen an Porphyrgipsen, die aber nur den Charakter von beiläufigen Beobachtungen tragen und nicht die Verfolgung des petrographischen Problems zum Selbstzweck machten.

Im folgenden soll nicht eine vollständige petrographische Charakteristik der Gipsgesteine gegeben werden, vielmehr werden petrographische Beschreibungen nur soweit gebracht, als sie mittelbar oder unmittelbar in Beziehung zu dem Problem der Porphyrgipsbildung zu setzen sind. Die Petrographie der Gipsgesteine im ganzen ist Aufgabe einer besonderen, weitausgreifenden Bearbeitung.

In ihrer allgemeinen Erscheinungsform sind die porphyrisch struierten Gipse Gesteine mit für das bloße Auge dicht erscheinender, meist heller Grundmasse, in der beträchtliche Größen erreichende Gipskristalle (im auffallenden Licht in der Regel dunkel erscheinend) eingesprenzt sind.

Es ist die Größe der Gipseinsprenglinge, die an den Porphyrgipsen auf den ersten Blick in Erstaunen setzt. Mir liegt ein Stück von Gumperda vor, bei dem die Gipseinsprenglinge eine Größe von 20×30 mm auf (010) erreichen, während die Kristalle der Grundmasse größenordnungsmäßig nur Hundertstel Millimeter messen. Das sind Größenunterschiede, wie sie bei Eruptivporphyren nicht übermäßig oft, am ehesten noch bei Quarzporphyren mit Feldspateinsprenglingen anzutreffen sind. Bei Bürgel beobachtete ich wahre Rieseneinsprenglinge, von etwa $60 \times 45 \times 35$ mm Größe, dicktafelig nach (010). Doch erreichen die Einsprenglinge nur ausnahmsweise diese Größe. Sie messen meist von etwa 10—20 mm abwärts bis zur Größenordnung weniger Millimeter³⁾. Die Größenschwankung in bezug auf alle Vorkommen ist also beträchtlich, in den einzelnen engerbegrenzten Vorkommen scheint aber die Schwankung geringer zu sein und eine größenordnungsmäßig definierte Kristallgröße als maximal erreichbare vorzuherrschen.

¹⁾ F. Hammerschmidt, Beiträge zur Kenntnis des Gips- und Anhydritgesteines. T. M. P. M., N. F. 5, 245, 1883.

²⁾ E. Kalkowsky, Mikroskopischer Coelestin im Röt von Jena als geologische Erscheinung. Z. dtsh. geol. Ges. 73, 1, 1921.

³⁾ Bei den wenige Zehntelmillimeter großen, morphologisch einsprenglingsähnlichen Kristallen ist es häufig zweifelhaft, inwieweit sie als Einsprenglinge den makroskopischen Kristallen an die Seite zu stellen sind; vgl. hierzu S. 10.

Die Einsprenglinge erscheinen bei Betrachtung mit unbewaffnetem Auge teils streng idiomorph (Abb. 1) begrenzt, zum großen Teil fehlt ihnen aber eine kristallographisch bestimmbare Umgrenzung (Abb. 3). Sie haben dann verrundete Umrisse und gerne linsen- bis eiförmige Gestalt (Abb. 6). Herrschend ist nach (010) dicktafeliger Habitus, dabei sind die Kristalle, wie die optische Untersuchung an 14 Exemplaren von Kunitz, Gumperda und den Giesener Bergen ergab, gestreckt nach c, doch beobachtet man auch, daß die Ausdehnung nach c der nach a gleichkommt.

So schön die Eigengestalt mancher Einsprenglinge für das bloße Auge erscheinen kann, so unvollkommen erweist sie sich unter dem



Abb. 1. Porphyrgips vom Katzenwinkel bei Kunitz. ca. $\frac{1}{2}$ nat. Größe. Dunkle, \pm idiomorphe Einsprenglinge in heller Grundmasse. Adern von Gips durchziehen das Gestein. Ungleichmäßige Verteilung der Kristalle in der Schichtfläche. Sie sind fast ausschließlich auf die im Bild wiedergegebene Schichtfläche beschränkt.

Mikroskop. Die Umrißformen sind durchaus nicht scharfkantig bzw. ebenflächig, wie man es bei aus Lösungen ausgeschiedenen Kristallen erwarten sollte. Die Umrißlinien weisen vielmehr in ihrer feineren Struktur eine unruhige und wechselvoll unregelmäßige, zackige Gestaltung auf, wie sie Abb. 6 erkennen läßt. Man ist nicht versucht, diese Formen als Korrosionserscheinungen, analog den verrundeten

Formen etwa von Quarzen in Quarzporphyren zu deuten, wenn man die zackige Gestaltung der Umrißlinien in Rücksicht zieht. Vielmehr wird der Eindruck erweckt, als habe der Einsprengling sich Kriställchen der Grundmasse unter Gleichorientierung angegliedert und dadurch seine unregelmäßige Begrenzung selbst verschuldet — ein Eindruck, der entschieden für ein Wachstum der Einsprenglinge auf Kosten der Grundmassekriställchen spricht. Der Einsprengling kann ferner einseitig oder allseitig von einem Kranz von Kriställchen umgeben sein, die sich durch abweichende Größe und Orientierung deutlich von denen der Grundmasse abheben. Sie können einen Hof um den Kristall bilden (vgl. auch Hammerschmidt¹⁾, S. 264) oder auch aus dem Gestein herauslösbare Kristalle zonar umkrusten.

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 3.

Eine Regelung der Einsprenglinge ist nicht zu beobachten. Sie liegen für gewöhnlich in ganz verschiedener Orientierung im Gestein, abgesehen etwa von den Sonderfällen wie Abb. 7, insbesondere ist die Lage mit der Tafelfläche (010) auf der Schichtebene, an die bei Annahme primärer Entstehung zu denken wäre, nicht verwirklicht.

Außer den durchaus als Einsprenglinge zu bezeichnenden Kristallen findet man aber im Schliff zwischen +Nicols auch Partien, die zwar \pm einheitlich auslöschen oder wenigstens aus größeren, in ihrer Auslöschung wenig voneinander abweichenden Teilen zusammengesetzt sind¹⁾, die aber nicht eine Andeutung kristallographischer Umgrenzung erkennen lassen und sich dadurch von den eigentlichen Einsprenglingskristallen unterscheiden. Ihre Begrenzung ist sehr vielgestaltig; sehr bezeichnend ist jedoch, daß sie vielfach eine ausgesprochene Längserstreckung zeigen und streifig-schlierig angeordnet sind (Abb. 2). Von den einheitlich auslöschenden Streifen

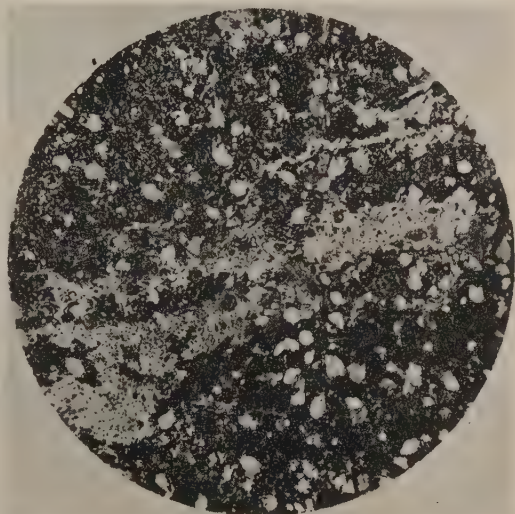


Abb. 2. Porphyrgips vom Katzenwinkel bei Kunitz, Dünnschliff, polarisiertes Licht. Vergr. 17 fach. Umkristallisierte Partien, streifig angeordnet, hell, in feinkörniger Gipsgrundmasse. Helle Körnchen Dolomit.

gehen mitunter, senkrecht zu ihrer Längserstreckung, gleichauslöschende fingerartige Fortsätze nach beiden Seiten in die Grundmasse hinein. Man gewinnt in allen Fällen den Eindruck, als sei die Bildung dieser streifigen Partien an Spalten des Gesteines gebunden und als bestehe ein Zusammenhang bzw. allmählicher Übergang zwischen ihnen und den eigentlichen Einsprenglingskristallen selbst, die ja auch ihrerseits mit ihrer teils immer undeutlicher werdenden regelmäßigen Umgrenzung den Übergang vermitteln könnten.

Für jede weitere Erklärung begleitend ist aber der folgende Befund: sedimentäre Feinschichtung des Gesteines setzt

¹⁾ Es sei schon hier betont — später wird nochmals darauf zurückzukommen sein —, daß undulöse Auslöschung der Gipskriställchen, speziell auch der der \pm einheitlich orientierten Partien nicht selten ist.

ungestört durch die Gipseinsprenglinge hindurch. Diese Feststellung wurde zuerst mit bloßem Auge an den Porphyrgipsen von Hildesheim gemacht. Ein besonders augenfälliges Beispiel dieses Vorkommens zeigt Abb. 3. Die Erscheinung ist aber auch an den Porphyrgipsen anderer Vorkommen zu beobachten. Es sind dem bloßen Auge dunkelgrau oder rötlich erscheinende Bänder, die das Gestein und die Einsprenglingskristalle durchziehen. Dabei ist es ganz gleichgültig, in welcher Lage der Kristall die Schichtung schneidet

— in keiner Weise wird der Verlauf der Schichtung im Einsprengling irgendwie gestört.

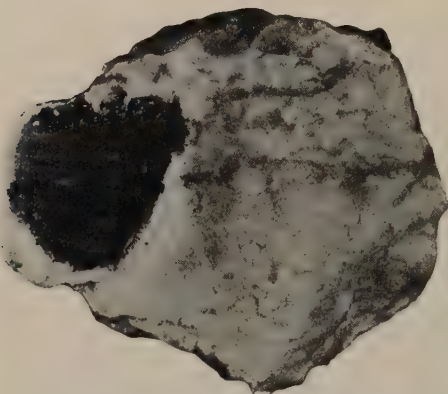


Abb. 3. Porphyrgips von den Giesener Bergen bei Hildesheim. ca. $\frac{3}{2}$ nat. Größe. Interne Reliktstruktur: Feinschichtung (dunkle Bänderung) setzt ungestört durch den Gipsporphyroblasten hindurch. Im Gipskristall ist mehr Schichtung zu sehen als in der Grundmasse, weil man in den großen klaren Kristall tiefer hineinsehen kann als in die Grundmasse.

Die dunkle und rötliche Feinschichtung der Gipse von Hildesheim erweist sich u. d. M. als ein streifig angeordnetes Aggregat von kleinen Dolomitmörnchen, mit mehr oder weniger feinverteilten pigmentierten, wahrscheinlich tonigen oder eisenoxydhydratreichen Beimengungen. Solche Dolomitmörnchen sind es ganz gewöhnlich, die die Schichtung in Gipsgesteinen hervorrufen, man vgl. Hammerschmidt¹⁾ und Kalkowsky²⁾. Es ist durchaus kein zusammenhängender Zug von Dolomitmörnchen, der sich durch das Gestein hindurchzieht. Bei

Hildesheim sind es bald vereinzelt Dolomithomboederchen, bald kleine Anhäufungen von solchen, die sich zu schmalen Streifen aneinanderreihen. Sie führen stets die feinverteilte Pigmentmasse, die vielfach im Kern der Dolomitmörnchen angereichert ist, daneben finden sich u. U. auch in nicht geringer Zahl kleine Anhydritkörnchen.

Es ist wichtig, festzustellen, daß auch die erwähnten einheitlich orientierten Partien der Grundmasse in gleicher Weise wie die Einsprenglinge von der Schichtung durchsetzt werden. Sander³⁾ hat eine Abbildung dieser Erscheinung aus einem gefalteten miozänen Gips von Pacurei, Rumänien, gegeben, der ich eine typischere nicht an die Seite zu stellen habe.

Das Auftreten von Schichtung als interner Reliktstruktur beweist, daß es sich bei den Gipseinsprenglingen nicht um Kristalle

¹⁾ Anm. 1 S. 3.

²⁾ Anm. 2 S. 3.

³⁾ B. Sander, Gefügekunde der Gesteine, Wien 1930.

handelt, die während der Kristallisation des Gipsgesteines entstanden. Vielmehr sind sie Produkte einer Umkristallisation, die nach Ablagerung des feinkörnigen Gipssedimentes erfolgte. Wenn das gleiche Auftreten interner Reliktstruktur bei den einheitlich orientierten Teilen der Grundmasse festzustellen war, so ist das eine Bestätigung der Vermutung, daß es sich bei ihnen wie bei den Einsprenglingen um wesensgleiche Kristallisate handelt. Auch diese Teile sind entstanden durch eine Umkristallisation, die zwar zu einer einheitlichen Orientierung größerer Bereiche, nicht aber zu einem idiomorphen porphyrischen Einsprengling führte.

Wir können nunmehr, bereits auf Grund der bisherigen Befunde rein morphologischer Art, in folgerichtiger Durchführung der Parallelziehung zur Metamorphose, den Einsprenglingen Por-



Abb. 4. Porphyrgips von Galizien. Etwa nat. GröÙe. Schichtung als interne Reliktstruktur in den dunklen Gipseinsprenglingen.

phyroblastennatur zusprechen, und werden in der Tat auf Grund weiterer Befunde den Prozeß der Einsprenglingsbildung selbst als Porphyro(Kristallo-)blastese beschreiben können. —

In etwas anderer Form als bei Hildesheim erscheint die interne Reliktstruktur in den Porphyrgipsen vom Katzenwinkel bei Kunitz.

Der Aufschluß zeigt hellere Schichten von dolomitarmem Gips in Wechsel-lagerung mit dunkleren dolomitreichen Gipsschichten, mit stark tonigen Lagen und Fasergipsschnüren. Es sind in erster Linie die dolomitarmen, hellen Gipsbänke, die die porphyrische Struktur führen (vgl. Abb. 8), nur gelegentlich findet man auch einen Einsprengling in den dolomitreichen dunklen Schichten. Der Dolomit ist in den dunklen und hellen Schichten, zwischen denen durch Schwankung des Dolomitgehaltes alle Übergänge bestehen, jeweils in ziemlich gleichmäßiger Verteilung vorhanden, und zwar in Form rundlicher Körnchen, die im Gegensatz zu den Dolomitmörnchen etwa von Hildesheim oder der Sophienhöhe keine scharfen Rhomboederformen erkennen lassen. Dazu gesellt sich Glimmer, z. T. stark zersetzt, der mit (001) vorzugsweise parallel der Schichtung liegt.

Dolomitmörnchen und Glimmerblättchen durchspicken in gleicher Verteilung und in gleicher Menge, in der sie in der Grundmasse verteilt sind, auch die Gipseinsprenglinge, und es entsteht dadurch eine poikilitische Struktur im Einsprengling, die an Schönheit und Deutlichkeit den entsprechenden Strukturen in typisch metamorphen Gesteinen nichts nachgibt (vgl. Abb. 5).

Daß die Dolomitmörnchen älter sind als der Gips, daß es sich also um eine echte Reliktstruktur handelt, geht daraus hervor, daß die Dolomitmörnchen stellenweise zerbrochen und die Bruchstücke durch Gips auseinandergetrieben

sind. Auch kleine Glimmerblättchen sind nicht selten aufgeblättert, zwischen den Blättern sitzt Gips.



Abb. 5. Porphyrgips vom Katzenwinkel bei Kunitz. Dünnschliff, polarisiertes Licht. Vergr. 6fach. Oben und unten dolomitreiche (Dolomit: kleine schwarze Körnchen), in der Mitte dolomitärmere Gipschicht. In dieser große Gipsporphyroblasten mit poikilitischer Struktur.

In auffälligem Gegensatz zu dieser gleichmäßigen Verteilung gewisser Nebengemengteile, insbesondere von Dolomit, auf Grundmasse und Einsprenglinge, bzw. in Gegensatz zu dem ungestörten Durchsetzen von Dolomitzügen durch die Einsprenglinge hin-

durch steht die mengenmäßig ungleichmäßige Verteilung anderer Nebengemengteile des Gesteines auf Grundmasse und Einsprenglinge.

Das gilt in erster Linie für den Anhydrit. Im Kunitzer Vorkommen sind die Einsprenglinge z. T. durchspickt von kleinen ca. 0,01—0,1 mm messenden Anhydritkriställchen, während die Grundmasse an ihnen vergleichsweise arm ist. Ebenso sind in dem Hildesheimer Vorkommen Anhydritkriställchen in den Porphyroblasten angereichert und hier gerne zonar angeordnet (Abb. 6). Sie bedingen so die auch makroskopisch oft in größter Schönheit sichtbare Zonarstruktur der Einsprenglinge, die durch einen Wechsel klarer und trüber, dunkler und heller Zonen zur Geltung kommt.

Auch Flüssigkeitseinschlüsse können der Grund für eine solche Zonarstruktur sein, wobei sie in den einzelnen Zonen meist streng parallel c orientiert sind (vgl. ihre nähere Beschreibung bei Hammer-

schmidt¹⁾). Sie sind, ebenso wie die Anhydrite, wesentlich auf die Porphyroblasten beschränkt.

In den Zonen findet sich schließlich, lokal angereichert, auch Coelestin (vgl. auch Kalkowsky²⁾), dessen Auftreten in diesem Zusammenhang nach den anderwärts gegebenen Prinzipien unschwer zu erklären ist³⁾.

Auf die Deutung und Bedeutung der Anhydriteinschlüsse werde ich an anderer Stelle zu sprechen kommen.

Es fällt nun nicht immer leicht, im Sinne der bisherigen Ausführungen in einem gegebenen Gipsgestein u. d. M. zwischen umkristallisierten und nicht umkristallisierten Anteilen, zwischen Porphyroblasten und größeren nicht porphyroblastischen



Abb. 6. Porphyrgips von Hildesheim. Dünnschliff, + Nic. Vergr. 12 fach. Zonare Verteilung von Anhydritkristallen in linsenförmig gerundetem Gipsporphyroblasten. Tief-schwarze, nicht zonar angeordnete Kriställchen Dolomit. Beachte die unregelmäßig zackige Umgrenzung des von einem Spaltriß durchsetzten Kristalles.

Kriställchen der Grundmasse zu unterscheiden.

Die Grundmasse selbst ist im allgemeinen gut bestimmt. Sie hat die den meisten Gipsgesteinen eigene charakteristische Struktur, die rein beschreibend als panallotriomorph-körnig zu bezeichnen ist. Typisch für diesen Strukturtyp ist die lappige Umgrenzung und die mosaikartige Verzahnung der Kriställchen (vgl. bei Hamerschmidt⁴⁾).

Ob diese Struktur als Ergebnis der gleichzeitigen Kristallisation der Gipskriställchen angesprochen werden muß, also eine reine Ausscheidungsstruktur ist, oder ob sie als granoblastische Struktur, also als das Ergebnis einer Umkristallisation gelten muß, dies zu entscheiden, fand ich kein eindeutiges An-

¹⁾ Anm. 1 S. 3.

²⁾ Anm. 2 S. 3.

³⁾ W. Noll, Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde VIII, 507 (1934). Bei der Lösung und Umkristallisation des Gipses wurde das Strontium so lange in den Restlösungen angereichert, bis das Löslichkeitsprodukt seines Sulfates überschritten wurde und Coelestin ausfiel.

⁴⁾ Anm. 1 S. 3.

zeichen. Für bemerkenswert halte ich, daß in dem Gipsanhydrit von der Val Canaria, in dem der Gips mit Sicherheit eine sehr junge und mit großer Wahrscheinlichkeit nicht umkristallisierte Bildung ist, die Gipsstruktur von der hier besprochenen abweicht. Inwieweit der Unterschied dieser Gipsstrukturen dazu benutzt werden kann, zwischen umkristallisierten und nicht umkristallisierten Gipsen, zwischen solchen, die aus Anhydrit entstanden, und solchen, die direkte Abscheidungen sind, zu unterscheiden, bedarf eingehender Prüfung. Wäre die Grundmasse umkristallisiert, dann bestünde in der Umkristallisation der Grundmasse und der der Porphyroblasten nur ein gradueller, ein Intensitätsunterschied.

Schwieriger ist die genetische Zuordnung vielfach in der Grundmasse verstreuter, bis ca. 0,5 mm großer Kriställchen, die rein morphologisch Einsprenglingscharakter tragen. Sie sind teils undeutlich, teils einseitig und teils allseitig hervorragend scharf idiomorph begrenzt, unterscheiden sich aber durch den Mangel bzw. die Armut an Einschlüssen, insbesondere von Anhydrit von den echten Porphyroblasten. Eine sichere Abgrenzung gegen die Porphyroblasten ist i. a. unmöglich; sie ist nur durchführbar, wenn Reliktstrukturen vorhanden sind. Vielleicht sind es größere primär gebildete Gipskriställchen, die älter sind als die Porphyroblasten, aber jünger als der Dolomit, von dem sie mitunter ein Körnchen einschließen. Auch die Beobachtungen Hammerschmidts, der die Entwicklung größerer Gipskriställchen in der Grundmasse an einer Reihe von Gipsen anderer Vorkommen laufend verfolgen konnte, ohne sich allerdings zu ihrer Entstehungsart zu äußern, sprechen eher für eine Verwandtschaft der Kriställchen zu der Grundmasse als zu den porphyroblastischen Einsprenglingen.

Das Bild wird noch komplizierter, außer durch die bereits erwähnten einheitlichen Teile der Grundmasse, durch Adern von Gips, die das Gestein in den verschiedensten Richtungen durchziehen. Man erkennt sie schon mit bloßem Auge besonders auf Schnittflächen oder durch Erosion geglätteten Oberflächen mancher Gesteine. Sie sind jungen Alters, z. T. jünger als die Porphyroblasten. So queren sie gelegentlich die Schichtung und treiben sie auseinander. So fand ich einen großen Porphyroblasten auseinandergerissen und in den Riß sekundären Gips infiltriert, der sich ohne weiteres von dem Gips der Grundmasse und der Porphyroblasten durch seine Reinheit und völlige Freiheit von Einschlüssen abhob. Es ist an der beobachteten Stelle ein Kristall, der den Riß erfüllt — von anderer Orientierung als der Porphyroblast und von solcher Klarheit, daß man im unpolarisierten Lichte eine klaffende ungefüllte Spalte zu sehen vermeint.

Zum Teil stehen die Adern in Zusammenhang mit den Porphyroblasten. Man findet die Einsprenglinge mehr oder weniger deutlich in ihrer Nähe angesiedelt. Der Zusammenhang kann so deutlich sein,

daß die Kristalle auf einer Ader wie auf einer Schnur aufgereiht erscheinen oder daß die Adern direkt auf einen Kristall oder ein Kristallaggregat zu münden. Dieser Zusammenhang ist nicht nur ein zufälliger und wird für die Beurteilung der Bildung der Porphyroblasten ein wesentliches Beweismittel abgeben.

Schließlich gibt es auch Fasergipsschnüre, die die Kristalle durchsetzen und zwar konkordant mit der Schichtung oder gegen sie geneigt und sie querend. Die Fasergipse können sicher sehr verschiedenen Alters sein, so wie sie sich auch nach ihrer Lage zur Schichtung unterscheiden. Gleichgültig aber, wie sie den Kristall durchsetzen mögen, fast stets beobachtet man eine mehr oder weniger weit vorgeschrittene Umkristallisation des Fasergipses, soweit er im Porphyroblasten steckt. Die Umkristallisation ist entweder nur angedeutet und äußert sich in einer Vergrößerung der Fasern, oder aber ganze Partien, schließlich auch das ganze Band glänzt auf (010) des umschließenden Kristalles ebenfalls mit einheitlicher (010)-Spaltfläche heraus. Die Faserstruktur kann trotz der Umkristallisation erhalten, aber auch schon weitgehend verschwunden sein. Auch die Grenzen der Fasergipsschicht zum Gipskristall verschwimmen dann immer mehr, der Fasergips wird gleichsam von beiden Seiten vom Gipskristall „aufgefressen“. Das sind Beobachtungen, die man in gleicher Weise wie an den Einsprenglingen der Porphyrgipse auch an großen Kristallen grobspätiger, umkristallisierter Gipse machen kann.

Ohne Zweifel sind auch in eigentlichen Fasergipsschichten Partien, die die einheitliche (010)-Spaltfläche des Gipses zeigen, also einen Kristall darstellen, das Resultat einer Umkristallisation, ebenso wie die entsprechenden Partien bei den aus den Fasergipsen hervorgegangenen Fasercoelestinen. Besonders deutlich wird das in einem Beispiel, bei dem ein Gipskristall an der Grenzfläche einer porphyrischen gegen eine Fasergipsschicht in diese hineingreift. Er ist einerseits durch Umkristallisation der dichten feinkörnigen Grundmasse der Porphyrgipsschicht, andererseits durch Umkristallisation des Fasergipses entstanden, dessen Struktur in der in dem Fasergips liegenden Partie des Kristalles noch angedeutet ist.

Es war bis jetzt nur die Rede davon, daß die Einsprenglinge als Porphyroblasten anzusehen seien und ihre Bildung auf einen Umkristallisationsprozeß zurückgeführt werden müsse, ohne daß des Näheren darauf eingegangen werden sollte, wodurch die Umkristallisation bedingt wurde und in welcher Weise sie ablief. Das Besondere des Vorganges liegt in dem hier behandelten Falle ja darin, daß aus einem monomineralischen, oder wenigstens anchimon-

mineralischen Gestein durch Umkristallisation nicht nach dem Prinzip der Sammelkristallisation eine gleichmäßig körnige Struktur entsteht, unter Egalisierung der Korngröße, wie man dies von der Marmorisierung der Kalksteine her kennt; sondern daß eine porphyrische Struktur gebildet wird — was wiederum nur möglich sein kann, wenn der Umkristallisationsprozeß nicht das ganze Gestein gleichmäßig in Mitleidenschaft zieht. Vielmehr müssen lokal relativ eng begrenzte Bezirke von der Umkristallisation ausschließlich oder in besonderem Maße betroffen werden, sich also in besonders günstiger Lage für den Angriff der umkristallisierenden Faktoren befinden.

Im allgemeinen sind bei den metamorphen Gesteinen die als Porphyroblasten ausgebildeten Minerale nicht zugleich auch in dem

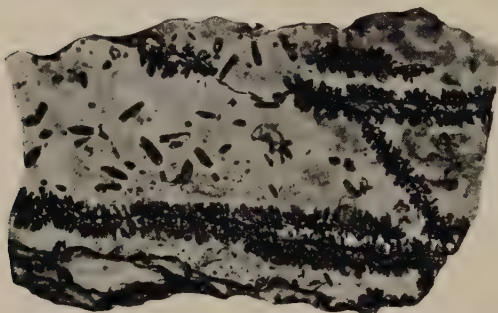


Abb. 7. Porphyrgips vom Katzenwinkel bei Kunitz, ca. $\frac{1}{8}$ nat. Größe. Anreicherung der Gipsporphyroblasten an Klüften. Die isolierten Kristalle stehen mit Adersystemen (in der Abb. nicht sichtbar) in Verbindung.

Grundgewebe des Gesteines vertreten, nur relativ selten tritt ein und dasselbe Mineral sowohl als Porphyroblast wie im Grundgewebe auf. Doch können auch diese selteneren Fälle nicht ohne weiteres als Analogien zu dem Problem der Porphyrgipse herangezogen werden. Denn es handelt sich bei den metamorphen Gesteinen dieser Art um sehr polymikte Gesteine,

deren Bildung in heterogenen Systemen ablief, und gerade die Heterogenität des reagierenden Systemes kann sehr wohl als Grund dafür ins Feld geführt werden, daß ein Mineral in zwei verschiedenen Formen in der Struktur des Gesteines erscheint.

Es ist hiernach nicht anzunehmen, daß in monomineralischen Gesteinen gleichmäßige Metamorphose unter statischen Bedingungen, etwa unter allseitig erhöhten Temperatur-Druckwerten, zu einer Entwicklung porphyroblastischer Struktur führen kann, wenn man nicht zu der ad hoc gemachten Annahme die Zuflucht nehmen will, daß die Temperatur-Druckverteilung im Gesteinskörper durch irgendwelche Faktoren ungleichmäßig würde. Selbstverständlich dürfte bei Gipsen die Temperatur in Gegenwart wässerigen Lösungsmittels nicht $63,5^{\circ}$ überschritten haben — diese Temperatur ohne Einfluß des Druckes gerechnet. Hinsichtlich der Höhe des Druckes scheint sich aber bei niederen Temperaturen keine besonders enge

Grenzziehung notwendig zu machen, da Spezia¹⁾ zeigte, daß Gips bei Reaktion zwischen Chlorcalciumlösung und verschiedenen Sulfaten auch bei Drucken bis 500 Atm. gebildet wird.

In überzeugender Deutlichkeit gibt den Schlüssel zur Erklärung des Umkristallisationsvorganges in seiner hier vorliegenden besonderen Art eine Erscheinung vom Typ der in Abb. 7 dargestellten. Gipsporphyroblasten sind dichtgedrängt zu beiden Seiten von Gesteinsklüften und Rissen aufgereiht. Einen ersten Fund dieser Art verdanke ich Herrn Oberlehrer E. Weise in Kunitz. Die Kristalle sind — bald mehr, bald weniger deutlich — \pm gleichmäßig orientiert, derart, daß sie mit (010), und zwar in den vermessenen Fällen mit c, normal zur Längsrichtung der Naht stehen. Diese Erscheinungsweise der Porphyroblasten läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der Folgerungen bestehen, die man bereits aus der streifigen Anordnung umkristallisierter Partien in der Grundmasse, aus den Zusammenhängen zwischen Gipsadern und Porphyroblasten ziehen mußte: die Umkristallisation ist gebunden an Zufuhrwege von Wasser; sie findet statt unter dem Einfluß wässriger Lösungsmittels.

In den beschriebenen Fällen waren es Spalten und Risse im Gestein, auf denen das Wasser eindringen und die Umkristallisation bewirken konnte. In ähnlicher Weise können aber auch Schichtungen, Bänderungen und andere Inhomogenitäten im Gestein dem Wasser den Zutritt erleichtern und eine Anreicherung der Kristalle in ihrer nächsten Umgebung bewirken.

Der schöne Aufschluß vom Katzenwinkel bei Kunitz zeigt diese Verhältnisse in aller Deutlichkeit. Fast stets sind die Kristalle in den einsprenglingsreichen hellen Gipsbänken am Dach oder an der Sohle, d. h. an Grenzflächen gegen tonige oder dolomitische Schichten angereichert. Die Anreicherung ist unter Umständen so stark, daß die Sohle oder auch das Dach der Porphyrgipsschicht sich als dunkle dünne Schicht (die Einsprenglinge erscheinen dunkel) von der helleren feinkörnigen Hauptbank abhebt. Abb. 8 läßt erkennen, wie gerne



Abb. 8. Gips vom Katzenwinkel bei Kunitz. ca. $\frac{1}{2}$ nat. Größe. Wechsellagerung dunkler dolomitischer bzw. dolomitisch-toniger mit helleren Gipsschichten. Die Einsprenglinge in letzteren halten sich an die Schichtgrenzflächen.

¹⁾ G. Spezia, Sull' influenza della pressione nella formazione dell'anidrite. Att. R. Acc. d. sci. di Torino 21, 912, 1885.

die Einsprenglinge in den porphyrisch struierten Gipsschichten sich an die Schichtgrenzflächen halten.

Auch bei dem Hildesheimer Vorkommen ist Ähnliches festzustellen. Die Einsprenglinge reichern sich gern in der Nähe von rötlichen oder dunklen Bändern an, die, wie beschrieben, wesentlich Dolomit neben tonigem bzw. eisenoxydischem Pigment führen. Das benachbarte Gipsgestein pflegt arm oder jedenfalls ärmer an großen Kristallen zu sein.

Abb. 1 zeigt, wie inhomogen auch in ein und derselben Schichtfläche die Verteilung der Kristalle sein kann (die Kristalle sind in dem abgebildeten Stück fast ausschließlich auf die photographierte Schichtfläche beschränkt). Auf der einen Seite der Fläche drängen sie sich so dicht zusammen, daß die Konturen der einzelnen Kristalle teilweise nicht mehr zu erkennen sind, nach der anderen Seite verstreuen sie sich in immer abnehmender Zahl. Das Wasser wird also besonders an der Seite Zugang gehabt haben, an der die Zahl der Kristalle besonders groß ist.

Es soll jedoch nicht der Eindruck entstehen, daß die hier betonte Abhängigkeit der Porphyroblasten von Zufuhrkanälen wässriger Lösungen und ihre dadurch bedingte eigentümliche räumliche Verteilung die Regel sei. Die Abb. 1 und 7 zeigen zur Genüge, daß auch in Mitten der Porphyrgipsschichten verstreut vereinzelte Kristalle liegen, die zwar z. T. deutlich in Zusammenhang mit Gipsäderchen stehen, von denen das Gestein kreuz und quer durchzogen wird¹⁾. Zum anderen Teil aber ist ein solcher Zusammenhang zufolge der Untersuchung mit bloßem Auge nicht zu finden. Abgesehen davon, daß für solche scheinbar isolierte Kristalle immer noch die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit kapillaren Spaltensystemen bleibt, wird sich sogleich auch für die wirklich allseitig isolierten Kristalle eine Deutung nach den gleichen Prinzipien ergeben.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß das Wasser ein ganz wesentlicher Faktor bei der Umkristallisation ist. Ein wesentlicher Faktor — denn es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Wasser allein nie die eigentliche Ursache der Umkristallisation sein kann. Wohl kann seine Tätigkeit die eines Lösungs- und Reaktionsvermittlers sein, wohl kann es einen Umsatz einleiten und vermitteln, jedoch nur zwischen zwei Phasen, die sich von vornherein im Ungleichgewicht miteinander befinden, aus einem Grunde, der noch besonders zu besprechen ist.

Solche im Ungleichgewicht miteinander befindlichen Phasen sind in dem feinkörnigen Gipsgestein vorhanden. Es sind die einzelnen Gipskriställchen, die, zwar substantiell und strukturell gleichwertig,

¹⁾ Auch Hammerschmidt (Anm. 1 S. 3) bemerkte in einem Gestein unbekannten Fundortes einen Zusammenhang zwischen Gipseinsprenglingen und das Gestein durchziehenden Gipsadern, vgl. seine Beschreibung auf S. 264, 1. c.

doch vermöge ihrer verschiedenen räumlichen Orientierung untereinander im Ungleichgewicht sind. Die verschiedene räumliche Orientierung bedingt, daß Netzebenen verschiedener Mineralindividuen nebeneinander zu liegen kommen, die ganz verschiedene Potentiale haben. Es besteht ein elektrostatisches Ungleichgewicht zwischen den Kristallen, das bei Zutritt eines lösenden Mediums entspannt werden kann und unter Neukristallisation einem Gleichgewicht zustrebt. Das Gleichgewicht aber ist erreicht, wenn die Kriställchen parallel orientiert bzw. zu einem Kristall umkristallisiert sind. Das elektrostatische Ungleichgewicht zwischen den verschiedenen orientierten Gittern der Mineralgemengteile des Gesteines muß also der eigentliche primäre Faktor sein, der die Anlage zur Reaktion zwischen den Kristallgittern, d. h. zur Umkristallisation gibt.

Ein von P. J. Beger¹⁾ beschriebenes und abgebildetes Beispiel erläutert dies an Titanaugitkristallen besonders drastisch.

Im Nephelinit des Löbauer Berges ragt ein kleinerer Titanaugitkristall A teilweise in einen größeren Kristall B hinein. Beide Kristalle unterscheiden sich in Orientierung und Schnittlage; nur in dem Teil von A, der von B umschlossen wird, hat A die gleiche optische Orientierung wie B. Der in B steckende Teil von A ist also umorientiert worden, während der freiliegende Teil von A seine eigene Orientierung beibehalten hat. Die Umorientierung ist unter Vermittlung einer flüssigen Phase und Abscheidung von Eisenoxyd erfolgt, wobei die Augitsubstanz heller geworden ist.

Das Bild zeigt nicht nur, daß eine Umorientierung eines Kristalles bei der Berührung bzw. beim Ineinanderwachsen mit einem anderen Kristall stattfinden kann; es zeigt auch, wie diese Umkristallisation vor sich ging. Der größere Kristall B wendet dem kleineren A die niedriger indizierte Netzebene, d. h. eine solche größeren Potentiale zu, während der kleinere Kristall A dem größeren eine höher indizierte Netzebene zukehrt. Der Kristall, der gegen den anderen mit der Netzebene größeren Potentiale grenzt, hat also auf diesen umorientierend eingewirkt.

Dieses Beispiel erscheint geradezu als Vorbild dafür, wie die Reaktion, die Umkristallisation in dem feinkörnigen Gipsgestein abgelaufen sein muß.

Das elektrostatische Ungleichgewicht zwischen den verschiedenen gegeneinander orientierten Netzebenen verschiedener Kriställchen ist so wie beim Augit beim Gips die eigentliche Voraussetzung dafür, daß eine Reaktion überhaupt stattfinden kann.

¹⁾ P. J. Beger, Optische Messungen am Titanaugit des Löbauer Berges. N. J. Min. B. B. 64 [A], 71, 1931.

Ausgelöst wird die Reaktion beim Augit durch Schmelze, beim Gips durch Zutritt wässerigen Lösungsmittels.

Sie beginnt zwischen zwei Kriställchen, von denen dasjenige, das dem anderen die Netzebene größeren Potentials zukehrt, die Orientierung angibt. Weitere Kriställchen werden in gleicher Weise einbezogen und der entstehende Porphyroblast wächst um so sicherer weiter, je größer seine Grenzflächen und je vorherrschender ihr orientierender Einfluß geworden ist. Es ist durchaus verständlich, daß ein solches durch Sammelkristallisation wachsendes Kriställchen nicht von idealen Kristallflächen umgrenzt zu sein braucht, ja, diese Beobachtung spricht sogar berechtigt dafür, daß die Porphyroblastese durch Umkristallisation Korn für Korn vorwärts schreitet. Daß schließlich mit stetem Größerwerden der wachsende Kristall eine idiomorphe Umgrenzung anstrebt und sie mehr oder weniger vollkommen erreicht, hat das beobachtete Material gelehrt.

Welches Korn bei der Umkristallisation als orientierendes Primärkorn wirkt, ist im allgemeinen durch äußere Umstände nicht bestimmt. Denn eine gewisse Regelung der Porphyroblasten, aus der die Bevorzugung gewisser Orientierung der Kristallagen in bezug auf den Schichtenverband hervorginge, war nicht zu bemerken. Insbesondere kommt also ein Einfluß von Streß und ein Mitspielen des Riecke-Beckeschen Prinzips nicht in Betracht. Nur Beispiele wie das der Abb. 7 sprechen dafür, daß die Kristalle sich gern vorzugsweise mit der c-Achse normal zum Zustrom der wässerigen Lösung zu stellen suchen; d. h. es tritt in diesem Falle bereits bei der Auswahl der Primärkörner eine Auslese ein, derart, daß die mit c annähernd normal zur Naht stehenden Kriställchen als Primärkörner bevorzugt werden. Wenn übrigens in den Beispielen analog Abb. 7 die Kristalle gestreckt sind nach einer in (010) liegenden Richtung, und mit (010) bzw. c senkrecht stehen zur Naht, so steht dies in bemerkenswerter Analogie zu dem Befund von R. Schmidt, daß in Fasergipsen die Faserrichtung mit einer in (010) liegenden Richtung, meist c, zusammenfällt¹⁾.

Vielleicht bietet der Gips, ebenso wie der Augit, einen besonders günstigen Fall für eine Umkristallisation der beschriebenen Art. Besonders günstig insofern, als die Unterschiede der verschiedenen Netzebenenpotentiale besonders groß sein müssen. Denn je stärker die Richtungsabhängigkeit des Netzebenenpotentials, um so ausgeprägter muß die Tendenz zur Umkristallisation sich

¹⁾ R. Schmidt, Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Steinsalz und von Gips. Diss. Kiel 1911. — Zu dem Resultat, daß c die Faserrichtung in Gipsen bildet, ist soeben auch W. Jansen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen gekommen. (W. Jansen, Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallorientierungen in parallelfaserigen Aggregaten. Z. Krist. 86, 171, 1933.)

bemerkbar machen. Es wäre wohl eine im Interesse des Verständnisses kristalloblastischer Erscheinungen lohnende Aufgabe, unter diesem Gesichtswinkel die Netzebenenpotentiale verschiedener Minerale gittertheoretisch zu vergleichen.

Die Umkristallisation wird nach dem Gesagten überall da auftreten können, wo die zwei Voraussetzungen erfüllt sind, daß 1. Kristallkörner gegeneinander grenzen, die sich Netzebenen verschiedenen, und zwar möglichst verschiedenen Potentials zukehren, 2. wässeriges Lösungsmittel in einer gewissen optimalen Konzentration vorhanden ist, um Lösung und Reaktion zu vermitteln.

Damit das Wasser zwischen den verschiedenen Kriställchen vermitteln kann, muß es Raum genug haben, um zu ihnen bzw. zwischen sie treten zu können. Es wird also eine Reaktion zwischen den Kriställchen nur an Stellen genügend großen Porenvolumens auslösen können. Damit Voraussetzung 2 erfüllt sei, muß demnach vorerst der nahezu selbstverständlichen Voraussetzung genügt sein, daß Raum genug vorhanden ist, den das Wasser einnehmen kann. Als für die Umkristallisation optimale Wassermenge wird diejenige angesetzt werden können, die das jeweilige Porenvolumen des Gesteines möglichst vollständig erfüllt.

Es ist nicht notwendig, daß die genannten Voraussetzungen überall und gleichmäßig im Gestein erfüllt sind. Das gilt einmal für die erste von ihnen.

Die Umkristallisation wird vorzugsweise in solchen Teilen des Gipsgesteins erfolgen, wo sich die Kriställchen in Lagen zueinander befinden, die möglichst starken Ungleichgewichten entsprechen.

Dabei genügt es aber nicht nur, daß zwischen zwei oder einigen wenigen Kriställchen solche besonders labilen Ungleichgewichte bestehen. Diese müssen sich vielmehr über einen gewissen Raumbereich erstrecken, damit ein Porphyroblast größeren Ausmaßes entstehen kann. Anderenfalls kann die Umkristallisation bald verzögert werden oder gar haltmachen. Je größer aber der Porphyroblast einmal geworden ist, um so sicherer wird er auch weiterwachsen, weil sein Kraftfeld einen um so größeren Raumbereich beherrscht, je größer er selbst geworden ist.

Bereiche, die eine größere Anzahl in besonders starkem Ungleichgewicht befindlicher, also besonders zur Umkristallisation neigender Kristalle enthalten, brauchen aber nicht überall im Gestein vorhanden zu sein; d. h. es ist schon die Veranlagung zur Umkristallisation nicht in gleicher Weise in allen Teilen des Gesteines gegeben. Besondere Raumteile sind besonders begünstigt, andere weniger veranlagt für den Ablauf einer Umkristallisation.

Zu dieser ungleichmäßigen Verteilung für die Umkristallisation besonders veranlagter Teile kommt als zweiter Umstand, der die lokale Bildung von Porphyroblasten bedingt, die ungleiche Verteilung des Wassers in dem Gestein hinzu. Dies wurde besonders deutlich in Fällen, in denen die Kristalle auf Spalten und Klüften, auf Rissen und kapillaren Spalten aufgereiht waren oder mit ihnen in Verbindung

standen. Das Eindringen des Wassers auf diesen Kanalsystemen ist hier ein ganz ausschlaggebender Grund für die Anordnungsweise der Porphyroblasten.

Doch würde schon betont, daß nicht notwendigerweise in allen Fällen solche Zusammenhänge sicher feststellbar sein müssen. So können zwar auch die „isoliert“ liegenden Einsprenglingskristalle unter der Mitwirkung wässriger Lösungen entstanden sein, die auf kapillaren Spalten aufgesaugt wurden und sich an gewissen Stellen im Gestein, wahrscheinlich solchen größten Porenvolumens, konzentriert haben. Die Lösungen brauchen aber nicht stets von außen aufgesaugt worden zu sein. Es ist damit zu rechnen, daß an vereinzelter Stellen im Gestein, und zwar wiederum Stellen besonders großen Porenvolumens, sich eine größere Wassermenge gehalten hatte, die einen Rest der Bergfeuchtigkeit darstellt und unter gleichbleibenden Bedingungen, das Porenvolumen des Gesteines \pm vollständig erfüllend, die Umkristallisation vermittelt.

Dies wiederum wird die wässrige Lösung, nach dem oben Gesagten, vorwiegend an Stellen im Gestein erreichen, die hinsichtlich der räumlichen Ausbreitung des elektrostatischen Ungleichgewichtes besonders ausgezeichnet sind. Daraus ergibt sich, daß es nur relativ vereinzelter Stellen im Gestein sind, an denen alle optimalen Voraussetzungen zur Umkristallisation zugleich erfüllt sein können. Die Umkristallisation kann also nur an vereinzelter, besonders ausgezeichneten Stellen im Gestein zur Ausbildung von Porphyroblasten führen.

Die Umkristallisation ist bei den Porphyrgipsen eine unvollkommene, insofern, als sie das Gestein nicht vollständig erfaßt hat. Die Porphyroblasten haben an sich noch die Möglichkeit und Fähigkeit, weiter zu wachsen und auch die feinkörnige Gipsgrundmasse umzukristallisieren und umzuorientieren, das Gestein also zu einem \pm gleichmäßig grobkörnigen zu machen. Ein Übergangsstadium aus der Entwicklung zu dieser gleichmäßig körnigen Struktur ist erhalten geblieben; ein Übergangsstadium, das für das Gestein das Endgleichgewicht noch nicht darstellt. Dieses würde vielmehr erst durch gleichmäßig grobkörnige Ausbildung erreicht werden. Die Porphyrgipse sind eine Zwischenform zwischen den feinkörnigen, nicht umkristallisierten Gipsen einerseits, und den grobkörnigen, vollständig umkristallisierten Gipsen andererseits.

Die Berechtigung dieser Auffassung erhellt besonders, wenn man an die Anreicherung der Porphyroblasten an den Schichtgrenzflächen, insbesondere gegen tonige Schichten hin denkt. Die Anreicherung ist hier u. U. so stark, daß aus dem porphyrischen ein

nahezu grobspätiger Gips wird, so daß in der Tat alle Übergänge zwischen porphyrischen und grobkörnigen Gipsen bestehen. Bezeichnenderweise sind dünnere zwischen tonige Schichten eingeschaltete Gipslagen von sehr grobspätiger Beschaffenheit ebenfalls umkristallisiert, wie eindeutig aus dem Vorhandensein von Schichtung als interner Reliktstruktur hervorgeht¹⁾. Auch hier ist der Grund für die Erreichung des Endzustandes der Umkristallisation die besonders starke Wasseransammlung zwischen den tonigen Schichten. Sehr wahrscheinlich verdankt überhaupt ein Großteil der grobspätigen Gipse seine Korngröße einer Umkristallisation.

Die Erkenntnis, daß nur diese beiden Faktoren: das von selbst in dem feinkörnigen Gestein zwischen den Kriställchen bestehende elektrostatische Ungleichgewicht, und wässriges Lösungsmittel, das den Ausgleich des Ungleichgewichtes ermöglicht, von Bedeutung sind, läßt erwarten, daß porphyrische Struktur unter den verschiedensten geologischen Bedingungen in Gipsgesteinen auftreten kann; daß sie also insbesondere bei den Gipsen der verschiedensten Formationen anzutreffen und unabhängig von ihrem geologischen Alter sein muß. Dies trifft in der Tat zu, wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt, in der ich einige mir bekannte Vorkommen von Porphyrgipsen aufgeführt habe:

Im Miozän (?) Galiziens²⁾ und von Pacurei, Rumänien³⁾.

Im Tertiär des Pariser Beckens⁴⁾.

Im Oberen Jura bei Holzen im Hils, Hannover (vgl. S. 3).

Im Keuper Frankens⁵⁾ 6); von Keusten bei Herrenberg⁷⁾; von Nottinghamshire⁸⁾.

Im mittleren Muschelkalk von Igel bei Trier²⁾.

Im Röt der Umgebung von Jena (vgl. S. 2).

Im Zechstein (?) der Giesener Berge bei Hildesheim (vgl. S. 3); am Kyffhäuser (Rottleben, Frankenhausen²⁾).

Die Gipse dieser Vorkommen sind teils gefaltet, teils ungestört gelagert; teils sollen sie Hydratationsprodukte von Anhydrit sein,

¹⁾ Beobachtet an der Sophienhöhe bei Jena, Frankenhausen am Kyffhäuser.

²⁾ Die Kenntnis dieser Vorkommen verdanke ich Herrn Prof. F. Bernauer.

³⁾ Vgl. Anm. 3 S. 6.

⁴⁾ A. Lacroix, Le gypse de Paris et les minéraux qui l'accompagnent. *Nouv. Arch. du muséum d'histoire naturelle* 3. ser. 9, 201, 1897.

⁵⁾ G. Fischer, Zur Kenntnis der Entstehung der Steinmergel im fränkischen bunten Keuper. *N. J. Min. B. B.* 51, 413, 1925.

⁶⁾ F. Heller, Geologische Untersuchungen im Bereiche des fränkischen Grundgipses. *Diss. Erlangen* 1929.

⁷⁾ Mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Beger.

⁸⁾ W. A. Richardson, The micro-petrography of the rockgypsum of Nottinghamshire. *Min. Mag.* 19, 196, 1922.

teils wird dies ausdrücklich in Abrede gestellt. So betont Lacroix, daß die Gipse des Pariser Beckens nicht durch Umwandlung aus Anhydrit hervorgingen. Damit erscheint zugleich wieder der in dieser Arbeit befolgte Plan, das Problem der Porphyrgipse ohne Rücksicht auf die primäre oder sekundäre Natur der Gipse zu behandeln, gerechtfertigt.

Faltung und Hydratation spielen also nicht die Rolle unmittelbar wirksamer Faktoren bei der Bildung der Einsprenglinge. Die Porphyroblastese läuft unabhängig von Hydratation und Faltung ab — beide mögen nur dadurch indirekt die Bildung von Porphyroblasten begünstigen, daß sie zur Entstehung von Rissen und Spalten Anlaß geben, von denen aus zirkulierende Wässer ihre Tätigkeit beginnen können.

Wenn also auch nicht ursächliche Beziehungen, so werden doch die zeitlichen Beziehungen zwischen dem Ablauf der Umkristallisation, der Anhydrithydratation und Faltung zu untersuchen sein. Dies soll in einer folgenden Arbeit geschehen.

Zusammenfassung.

Porphyrische (porphyroblastische) Struktur in Gipsgesteinen ist, wie u. a. interne Reliktstrukturen zeigen, ein Produkt von Umkristallisationsvorgängen.

Der Vorgang der Einsprenglingsbildung entspricht der Porphyroblastese metamorpher Reaktionsabläufe. Die Umkristallisation unterscheidet sich aber von derjenigen typisch metamorphen Charakters dadurch, daß Druck und Temperatur keine wesentliche Rolle spielen.

Wesentliche Faktoren sind:

1. das elektrostatische Ungleichgewicht, das in den Kraftfeldern zwischen den einzelnen verschieden orientierten Gittern der Gipskriställchen feinkörniger Gipsgesteine herrscht und das sich durch Gleichorientierung der Kriställchen in ein Gleichgewicht zu wandeln sucht.

2. wässriges Lösungsmittel, das im festen Gestein die Umorientierung der Kriställchen vermittelt und die zur Einstellung des Gleichgewichtes führende Reaktion, die Umkristallisation, auslöst

Daß die Umkristallisation das Gestein nicht gleichmäßig in allen Teilen erfaßt, sondern auf einzelne Teile beschränkt bleibt, daß also Porphyroblasten entstehen, ist eine Folge ungleichmäßiger Verteilung der die Umkristallisation bewirkenden Faktoren. Ungleichmäßig verteilt ist in erster Linie das wässrige Lösungsmittel, sei es, daß es auf groben bis kapillaren Spalten, Klüften, Schichtfugen usw. eindringt, sei es, daß es in bestimmten Teilen des Gesteines,

und zwar solchen besonders großen Porenvolumens, besonders stark angereichert ist.

Ungleich können ferner verteilt sein die Stellen im Gestein, an denen auf Grund der Kristallagen über einen größeren Bereich hinweg besonders labile Ungleichgewichte herrschen, die also besonders veranlagt sind für eine Umkristallisation.

Dadurch, daß die Umkristallisation nur von gewissen Stellen im Gestein ausgeht und auf gewisse Bereiche des Gesteines beschränkt bleibt, bleibt sie eine unvollkommene. Porphyroblastisch struierte Gipsgesteine stellen also Zwischenglieder dar zwischen feinkörnigen, nicht umkristallisierten Gipsen einerseits und grobkörnigen, vollständig und gleichmäßig umkristallisierten Gipsen andererseits.

Hannover, Mineralogisch-Geologisches Institut der Technischen Hochschule, den 31. Oktober 1933.

Erzmikroskopische und gefügeanalytische Untersuchungen im Bereiche der westlichen Hauptstörung des Rammelsberges.

Gekrönte Preisschrift der Bergakademie Clausthal vom Jahre 1932.

Von Karl Gärtner, Buntentrock.

Mit 8 Abbildungen und 7 Diagrammen im Text.

Einleitung.

Von den bisher bekannten beiden Lagerkörpern des Rammelsberger Erzvorkommens wird der am längsten bekannte westliche Lagerteil, das Alte Lager, im Westen durch eine Störung abgeschnitten. Diese Tatsache, sowie die Art der Lagerendigung auf den einzelnen Sohlen und die Form der Erzkörper jenseits der Störungen (s. im Übersichtsriß Abb. 1, Grundriß vom Tiefen-Fortunatus-Stollen, 3. und 7. Strecke) haben Meinungsverschiedenheiten aufkommen lassen, ob mit der Ruchel die natürliche Lagerendigung zusammenfällt, oder ob jenseits der Störung noch verworfene Lagerteile zu erwarten sind, bzw. das dort gefundene Erz die Fortsetzung des Alten Lagers darstellt.

So kommt Wiechelt [1] zu dem Ergebnis, daß die bisher bekannten Aufschlüsse im Westen des Alten Lagers keineswegs dessen natürliche Begrenzung darstellen, sondern daß alle Anzeichen, wie Schleppung der Lagerspitzen nach Westen und Auffindung von Erzlinsen in der Ruchelausfüllung auf eine Zerreißung des Lagers und eine horizontale Verschiebung des abgerissenen Lagerteils nach Westen hinweisen.

1913 bringt Wolff [2] eine gegensätzliche Ansicht, der sich auch Frebold [3] in seiner neuesten Abhandlung über den Rammelsberg anschließt. Beide Autoren neigen zu der Ansicht, daß die bisherigen Aufschlüsse die natürliche Begrenzung des Lagers erreicht haben. Die nach Wiechelt als Schleppung gedeutete Umbiegung des Erzes hält Wolff für nicht bewiesen. Weiterhin glaubt er auf Grund seiner Annahme, daß das Rammelsberger Erzlager durch Metasomatose entstanden sei, den jenseits der Störung angefahrenen Erzkörpern Selbständigkeit zuschreiben zu müssen.

Eine Klärung der Lagerendigung und der eventuellen Lagerverschiebung nach Westen auf rein stratigraphische Weise, d. h. die genaue Bestimmung der Verwurfshöhe und -weite mittels stratigraphischer Merkmale, ist wegen der schwierigen Gliederung des Lagernebengesteins bisher nicht befriedigend gelungen (vgl. S. 48).

Die Untersuchungsergebnisse Wiechelts und Wolffs stützen sich größtenteils auf makroskopische Beobachtungen. In der vorliegenden Arbeit soll eine Klärung der tektonischen Verhältnisse im Westen des Alten Lagers mittels neuer makroskopischer Beobachtungen und unter Heranziehung mineralogischer Untersuchungsmethoden herbeizuführen versucht, sowie eine Kritik bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Verfahren angeschlossen werden. Für die Untersuchung des Erzes und für Vergleiche zwischen dem Erzcharakter des Hauptlagers und der jenseits der Störung angefahrenen Erzkörper wurden erzmikroskopische Beobachtungen neben Messungen mit dem Leitzschen Integrationstisch herangezogen. Für die Gefügeanalyse des Ruschelquarzes, durch die der Hauptbewegungssinn der Ruschel festgestellt werden kann, wurden Untersuchungen nach den Universaldrehtischmethoden von Fedorow [8] durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Drescher-Clausthal habe ich für die Anregung zu der folgenden Untersuchung und die Hilfe bei der Durchführung bestens zu danken, ebenso Herrn Priv.-Doz. Dr. Buschendorf für manche Unterstützung.

I. Beobachtungen mit bloßem Auge.

Bevor auf die Untersuchungen und deren Ergebnisse genauer eingegangen wird, muß noch ein Überblick über die westliche Endigung des Alten Lagers sowie den Verlauf der O-W-streichenden Grenzstörung gegeben werden. Die folgenden Schilderungen beruhen auf eigener Beobachtung, soweit die Aufschlüsse im Westen des alten Lagers noch zugänglich waren. Wo jedoch, wie in den oberen Sohlen, wegen des starken Verfalls der Strecken eine Befahrung nicht möglich war, hat sich Verfasser auf Angaben in der bisherigen Literatur und das Grubenbild stützen müssen.

a) Allgemeines über das alte Lager, speziell seine westliche Endigung und über drei jenseits der Störung angefahrne Erzkörper.

Das Alte Lager ist dem Wissenbacher Schiefer eingelagert. Es zeigt auf den oberen Sohlen ein Streichen von N 65° O, das auf den tieferen Sohlen in ein Streichen von 30° übergeht, und ein Generaleinfallen von durchschnittlich 45° nach SO. In den oberen Teufen hat das Lager eine streichende Länge von etwa 500 m. Infolge Einschiebens nach Westen nimmt seine streichende Erstreckung nach der Teufe zu ab, so daß auf der 7. Sohle nur eine streichende Länge von 100 m vorhanden ist (s. Abb. 1). Auf der 9. Sohle, etwa 80 m unter der 7. Sohle,

reicht das Alte Lager nicht mehr bis an die Hauptstörung heran. Über den Verlauf des Lagers zwischen der 7. und 9. Sohle gibt ein im Lagereinfallen angelegtes Absinken nach der 9. Sohle Aufschluß, das auf der 7. Sohle in einer streichenden Entfernung von etwa 28 m von der westlichen Hauptstörung und 3,5 m vom Liegenden entfernt angesetzt ist und noch, allerdings mit einigen Schwierigkeiten, vom Verfasser befahren werden konnte. Etwa 25 m unterhalb des Ansatzpunktes biegt das Liegende des Lagers aus der Sohle in die Firste des Absinkens um, wobei sich das Nebengestein der Umbiegung anschließt. Eine Verfolgung des Lagers an dieser Stelle ist, soweit ersichtlich, nicht erfolgt, so daß über dessen Fortsetzung oder Endigung nichts Genaueres berichtet werden kann.

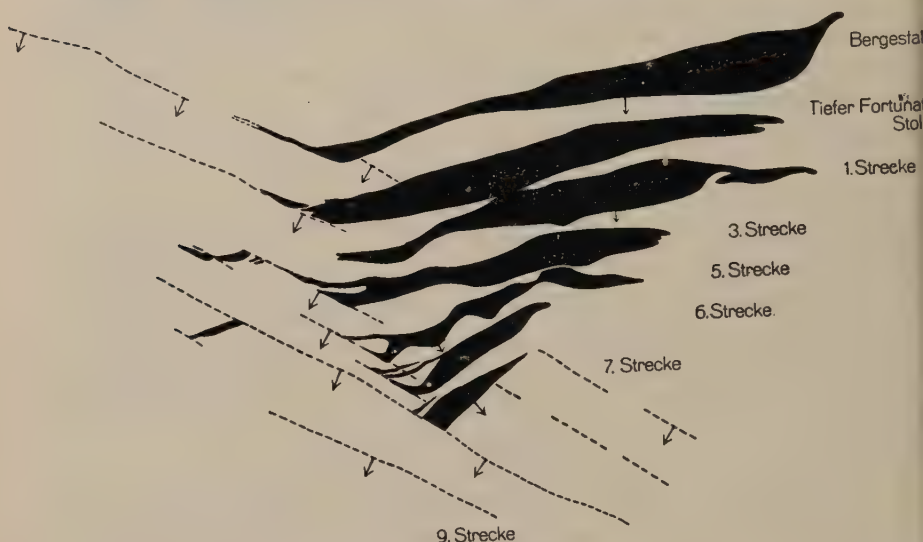


Abb. 1. Übersichtsriß des Alten Lagers im Rammelsberg. Die schwarz angelegten Flächen stellen die Grundrisse des Lagerkörpers auf den rechts daneben gesetzten Strecken dar. — Maßstab 1 : 6000.

Die Mächtigkeit des Alten Lagers schwankt sehr und kann bis zu 30 m betragen.

Das Erz des Alten Lagers besteht meistens aus einem kiesigen Blei- und Zinkerz mit einer reicheren Schwefelkiespartie an der östlichen Lagerendigung.

Das Nebengestein des Lagers ist im großen Wissenbacher Schiefer, wobei sehr oft eine Wechsellagerung von einem milden Tonschiefer mit einem dünnblättrig-härteren Schiefer beobachtet worden ist. Dünnschliffuntersuchungen haben in der geschichteten Grundmasse teilweise lagenartige Anordnung von Kalkspat und Quarz ergeben. Allgemein tritt der Kalkspat feinkörnig über die ganze Grundmasse verteilt auf. Quarz, besonders Faserquarz, zeigt sich bei auftretenden Fließstrukturen im Druckschatten von Pyritkörnern, die dem Tonschiefer eingelagert sind, eine Erscheinung, die bereits von Ramdohr [5] erwähnt wird. Bei den dünnblättrig-härteren Schiefen ist ein höherer Quarzgehalt festgestellt worden. Auch diese Schiefer führen Pyrit.

Als eine Besonderheit für die westliche Lagerendigung ist das Auftreten von Bänderzen, einer Wechsellagerung von Schiefer und Erzlagen, zu nennen.

Das Banderz erscheint zwischen den einzelnen Lagerspitzen und im Liegenden, auf der 5. und 7. Sohle ist es auch im Hangenden des Lagers zu finden.

Im Raumbild ist die Tektonik der westlichen Endigung des Alten Lagers (getüpfelte Fläche) dargestellt. Die wirklich angefahrenen und auch auf den Grundrissen der Grubenverwaltung eingetragenen Lagerteile sind in der Zeichnung schwarz angelegt, während die auf Grund der Untersuchung auch in

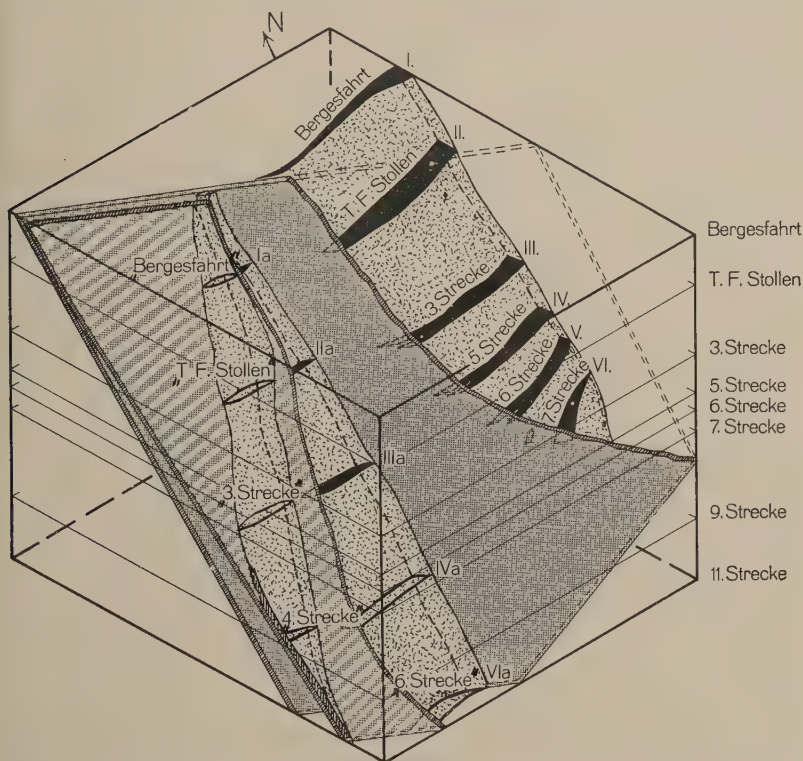


Abb. 2. Raumbild des Alten Lagers aus dem Gebiet der westlichen Hauptstörung.

ihrer Begrenzung nur vermuteten Erzkörper westlich der Hauptstörung (graue Fläche) und der O-W-Störung (grau schraffierte Fläche) nur schwarz umrahmt sind.

Die Hauptstörung ist in der Mitte abgebrochen, damit das hinter ihr liegende Alte Lager zu erkennen ist. Vor dieser Störung sind die drei im Hangenden der Ruschel angefahrenen Lagerteile (Ia, IIa, IIIa) zu sehen, deren Fortsetzung nach der Teufe die Lagerteile IVa und VIa bilden. Die durch die O-W-streichende Störung (grau schraffierte Fläche) verworfenen Lagerteile sind ebenfalls sinngemäß schwarz angelegt bzw. umrahmt.

Die relative Höhenlage der Lagerteile vor und hinter der Hauptstörung wird durch die Bezeichnungsweise I und Ia, II und IIa usw. wiedergegeben. Die in Anführungsstriche gesetzten Streckenbezeichnungen („Bergesfahrt“, „T.F.-Stollen“) zeigen, an welcher Stelle im Hangenden der Störung die entsprechenden verworfenen Teile des Alten Lagers (auf Grund der Messungen) zu suchen sind.

Das Alte Lager findet im Westen seine Endigung im Streichen an einer O-W-streichenden, nach Süden einfallenden Ruschel, wie aus den Aufschlüssen auf sämtlichen Sohlen ersichtlich ist (s. Übersichtsriß Abb. 1, Raumbild Abb. 2). Auf den oberen Sohlen nimmt das Lager bei Annäherung an die Ruschel an Mächtigkeit ab und geht von der Generalstreichrichtung von 65° in die Streichrichtung der Ruschel über. Die Umbiegung beginnt etwa 50 m von der Ruschel entfernt. Auf den tieferen Sohlen dreht sich das Generalstreichen des Lagers, wie schon gesagt, im nordwestlichen Sinne, so daß auf diesen Sohlen wegen der größeren Differenz im Streichen die Art der Ruschel besser hervortritt. Die Umbiegung des Lagers beginnt auf den genannten Sohlen in viel geringerer Entfernung von der Ruschel und viel intensiver, wobei es, wie aus den alten Rissen und aus den noch jetzt befahrbaren Aufschlüssen zu ersehen ist, in mehrere Spitzen ausgezogen wird (s. Übersichtsriß Abb. 1). Die Spitzen liegen vollkommen der Ruschelausfüllung an. Besonders auffallend und für eine natürliche Endigung unwahrscheinlich ist die westliche Begrenzung des Alten Lagers auf der 7. Sohle, wo das Lager in einer Mächtigkeit von 8 m von der Ruschel abgeschnitten wird. Diese Beobachtung ist sowohl an der Hauptlagermasse wie auch an einem angefahrenen Erzkörper gemacht, der im Liegenden durch eine 19 m mächtige, mit Banderz wechselnde Schiefermasse vom Lager getrennt ist. Anzeichen, die für eine Umbiegung der Erzmasse in die Störung sprechen, sind auf der 7. Sohle nirgends vorhanden.

Die Zunahme der Schleppung des Alten Lagers nach der Ruschelzone hin läßt sich schon von der 3. Sohle an abwärts feststellen. Wenn auch auf den mittleren Sohlen nicht typische Merkmale für ein Abschneiden des Lagers vorhanden sind, so sei doch festgestellt, daß hier die größeren Lagermächtigkeiten der Ruschel näher liegen als auf den oberen Sohlen, was vielleicht aus dem westlichen Einschieben des Alten Lagers erklärt werden kann (Übersichtsriß Abb. 1). Als Fortsetzung der geschleppten Lagerspitzen sind in der Ruschelausfüllung auf fast allen Sohlen mehr oder weniger große Erzlinsen und Erzbruchstücke gefunden worden.

Im Hangenden der O-W-streichenden Ruschel sind beim Auslängen nach Westen Erzkörper auf dem Tiefen Fortunatusstollen, auf der 3. und 7. Strecke angefahren (s. Raumbild, Abb. 2).

Ob das vom Verfasser auf der Stollensohle angetroffene Erzvorkommen mit dem von Wolff erwähnten identisch ist, hat nicht mehr festgestellt werden können. Nach Wolff [2] liegt Erz „auf der Stollensohle etwa 60 m nördlich vom Schnittpunkt des Feldorts mit der Störung. Dort ist ein mit einer älteren, unter h $4\frac{1}{2}$ ablaufenden Kluft gebildeter Winkel mit Banderz ausgefüllt, während auf

der Hauptstörung ein 10 cm starker Erzstreifen liegt“. Nach meinen Aufnahmen und auch nach den Aufzeichnungen des Grundrisses ist etwa 55 m hinter dem von Wolff angegebenen Punkt Erz mit einem Streichen von 60° im Hangenden der Störung angefahren, das aber mit einer unter $h\ 4\frac{1}{2}$ noch etwa 18 m weiter westlich abzweigenden Kluft in keinerlei Zusammenhang steht. Ob dieser Erzkörper eine große streichende Ausdehnung besitzt, hat sich wegen des Zerfalls der Strecken nicht mehr ermitteln lassen.

Auch auf der 3. Sohle ist bei Streckenvortriebsarbeiten auf der Ruschel nach Westen etwa 65 m hinter der Endigung des Alten Lagers ein Erzkörper mit einem Streichen von 55° angefahren worden. Dieses Vorkommen ist durch eine fast streichende Kluft, die der westlichen Grenzstörung parallel verläuft, in sich verworfen worden. Über den weiteren Verlauf der Erzpartie nach Süden kann wegen mangelnder Aufschlüsse nichts Genaueres gesagt werden. Zwischen der Spitze des Alten Lagers und dem im Westen aufgeschlossenen Erzkörper steht im Liegenden der Störung milder Wissenbacher Schiefer, im Hangenden harter, verkieselter Schiefer, der nach den spärlichen Aufschlüssen einige Meter vor dem Erzkörper durch Banderz vertreten wird.

Ein drittes Vorkommen ist auf der etwa 70 m tiefer liegenden 7. Strecke im Liegenden des Alten Lagers etwa 175 m von ihm entfernt angefahren worden. Das Erz tritt in zwei Zonen auf, die im Streichen durch eine geringmächtige Banderzschicht getrennt sind. Nach etwa 40 m streichender Länge setzt das Erz an einer 90° streichenden, also der Hauptstörung wiederum parallelen Kluft ab, hinter der es zwar durch kurze Strecken gesucht, aber nicht wieder angetroffen ist.

Im Hangenden dieses Erzes wurde nach einer dickbankigen, quarzitischen Gesteinsfolge ein 20 m mächtiger Banderzkomplex durchörtert. Im Liegenden des Vorkommens steht milder Wissenbacher Schiefer an. Auch hier ist eine Gliederung auf Grund stratigraphischer Merkmale vorerst nicht möglich.

b) Charakteristik der Ruschel.

1. Verlauf, Mächtigkeit und Nebengestein der Ruschel.

Die westliche Hauptstörung, welche die Begrenzung des Alten Lagers bildet, hat ein Generalstreichen von 95° und ein Einfallen von 60° S. Auf den oberen Sohlen ist eine Befahrung der Störungszone meistens schon nach wenigen Metern unmöglich, da infolge des durch die Verwitterung der Ruschelausfüllung hervorgerufenen Gesteinsfalls sowie des Zerfalls des Ausbaus die Strecken zu Bruch gegangen sind. Die Befahrung der Ruschel von der 3. bis 6. Sohle hat trotz starker Zerfallserscheinungen gute Ergebnisse gebracht. Die besten Aufschlüsse sind aber auf der 7. Sohle gefunden worden, auf der die Auslängungsstrecke noch insgesamt befahrbar ist. Auch auf der 9. Sohle ist die Ruschel noch auf etwa 70 m Länge zugänglich, ohne jedoch wertvolle Funde zu liefern.

Die Mächtigkeit der Ruschel wechselt zwischen wenigen Zentimetern bis etwa 1,5 m. An anderen Stellen scheint diese große Mächtigkeit durch eine Scharung kleiner paralleler Störungen ersetzt zu sein, so daß man von einer Zerrüttungszone reden kann. Das beste Beispiel hierfür bietet der Schachtquerschlag vom neuen Richtschacht auf der 7. Sohle (Abb. 3). Es läßt sich dort eine Hauptstörung von etwa 0,25—0,30 m Mächtigkeit erkennen, der im Hangenden noch mehrere Störungen von geringerer Mächtigkeit parallel verlaufen. Die Erscheinung tritt auch noch an verschiedenen anderen Stellen hervor, an denen die Störung querschlägig angefahren ist. Die



Abb. 3. Hauptstörung mit begleitenden Parallelstörungen — Schachtquerschlag, 7. Sohle.

Parallelstörungen zeigen für sich eine sehr geringe Mächtigkeit von 0,10—0,15 m, während die der ganzen Zerrüttungszone etwa 1,50 bis 2,50 m, z. T. bedeutend mehr, betragen kann.

Während das im Liegenden der Ruschel anstehende Nebengestein des Erzes in der ganzen Auslängungsstrecke normalen Wissenbacher Schiefer, mit Banderz in der Lagernähe, darstellt, ist im Hangenden der westlichen Hauptstörung ein dickbankiges, quarzitisches Gestein angefahren worden, das z. T. von Quarz- und Kalkspattrümchen durchzogen, z. T. etwas vererzt ist. Dieses Gestein steht fast auf der ganzen Auslängungsstrecke der 7. Sohle im Hangenden der Störung an, jedoch ist im Liegenden des westlichen Erzkörpers wieder Wissenbacher Schiefer durchörtert worden. Nach Wolff [2] soll es sich bei diesem dickbankig-quarzitischen Gestein um eine Einlagerung in Wissenbacher Schiefer handeln, deren Mächtigkeit

keit nach der oberen Teufe zu abnimmt und über Tage in einigen Quarzitbänken wiedergefunden wird. Auf der 9. Sohle, wo dieses Gestein im Hangenden der Störung durch eine große Anzahl Versuchsstrecken aufgeschlossen ist, zeigt es eine Mächtigkeit von 100 m und eine Wechsellagerung von dickbankigem Quarzit und Schiefer. Wegen der Ausbildung dieses Gesteinskomplexes sowie auf Grund eines Encrinidenfundes auf der 9. Sohle glaubt Wolff an eine durch Schuppenbau bedingte Einlagerung von Spiriferensandstein im Wissenbacher Schiefer.

Die Dünnschliffuntersuchung dieses Gesteins ergibt eine ausgesprochene quarzitisch-feinkörnige Grundmasse mit deutlicher Beimengung von kohligter Substanz. Auftretende Spalten sind mit Kalkspat, Quarz und Erz ausgefüllt, wobei der Quarz sehr häufig als Faserquarz auftritt. In der Grundmasse liegende, langgestreckte Serizitblättchen zeigen deutliche Paralleltexur.

Für die Aufsuchung des auf der 7. Sohle abgeschnittenen Lagerteiles gibt der Quarzitschiefer keine Anhaltspunkte, da er bisher nie im Lagernebangestein beobachtet ist. Das abgeschnittene Lager kann nur in dem Horizont des Wissenbacher Schiefers gesucht werden, so daß die auf der 9. Sohle zur Aufsuchung des verworfenen Lagerteiles aufgefahrenen Suchörter, die sämtlich im quarzitischen Gestein stehen und bei Erreichung des Wissenbacher Schiefers stillgelegt sind, nicht fündig geworden sind.

2. Ruschelausfüllung.

a) Klufttonschiefer.

Die Ruschelausfüllung besteht aus einem feinen, tiefschwarzen, stark zerriebenen, z. T. sehr plastischen Gangtonschiefer an dem sich Spuren einer Durchbewegung in Form von Falten und Linsenbildung bemerkbar machen. Allgemein tritt auch am Hangenden und Liegenden der Ruschel ein dünner Lettenbesteg auf.

β) Kieselig-karbonatische Bildungen.

Sekundär sind in die Ruschelausfüllungsmasse kieselig-karbonatische Lösungen eingedrungen, die verschiedenen Bildungszyklen angehören und die hangende und liegende Scholle der Ruschel wenig beeinflußt haben. Die Quarz-Kalkspattrümchen verlaufen entweder streichend oder quer zur Ruschelzone. Im letzteren, weniger häufigen Falle setzen die Trümer fast immer an den Begrenzungsflächen der Ruschel ab.

Für das höhere Alter des Quarzes auf der Ruschel ist die Ausfüllung von Spalten und Sprüngen im Quarz mit Kalkspat und die

teilweise beobachtete Verdrängung des Quarzes durch Kalkspat beweisend. Dieses ältere kieselig-karbonatische Mineralgemenge ist durch die tektonischen Bewegungen, deren Spuren an der westlichen Lagerendigung in den verschiedensten Formen zu finden sind, beeinflußt worden. Makroskopisch sind Faltungen, Verwerfungen und Zerquetschungen Anzeichen einer Durchbewegung, die durch die mikroskopisch beobachtete starke Kataklaste und undulöse Auslöschung der Quarzkörner noch bestärkt werden.

Wesentlich später und erst nach einer tektonischen Großbewegung sind die ungestörten und überwiegend aus Kalkspat bestehenden Ruscheltrümer und -trümchen als wahre Spaltenausfüllungen entstanden, was aus der scharfen Begrenzung von Mineral gegen die Ruschelausfüllung zu ersehen ist. Die mikroskopische Untersuchung ergibt ein Vorherrschen von Kalkspat und ein Zurücktreten des Quarzes, wobei letzterer verkittend auf Hohlräumen zwischen Kalkspatkörnern und in Spaltenfüllungen auftritt. In diesem Quarz scheint die jüngste Quarzgeneration vorzuliegen, die erst nach Bildung des Kalkspates aus wohl immer auf der Ruschel zirkulierenden Tiefenwässern abgesetzt worden ist.

Erz ist in diesem kieselig-karbonatischen Gemenge sowohl makro- als auch mikroskopisch äußerst selten beobachtet mit Ausnahme von Pyrit in Spuren von mikroskopischer Feinheit.

γ) Dunkle quarzitishe, linsenförmige Einlagerungen.

Als weitere Ruschelausfüllung wurde ein dunkles, stark quarzitisches Gestein vorgefunden, das meistens linsenförmig, vereinzelt leisten- oder keilförmig bei einer Mächtigkeit bis zu 0,40 m und einer streichenden Länge von mehreren Metern auftritt. Allgemein scheinen diese Linsen mehr an das Hangende der Störung gebunden zu sein, in der Form, daß die Linsen der Hauptruschelfüllung aufgelagert, aber von der hangenden Scholle noch durch eine geringmächtige, mit dünnem Lettenbesteg ausgefüllte Störung getrennt sind.

Das Mineralgemenge ist sehr hart und zeigt eine graue bis fast schwärzliche Farbe, so daß man bei oberflächlicher Beobachtung auf Grauerz schließen könnte. Die Untersuchung im An- und Dünnschliff hat ergeben, daß der Ruscheleinschluß hauptsächlich aus Kalkspat und Quarz besteht, wobei der Kalkspat jünger ist als der Quarz, da deutliche Verdrängungserscheinungen am Quarz, sowie auch Verdrängungsreste von Quarz in Kalkspat beobachtet sind. An Erz sind Kupferkies, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende und Magnetkies gefunden. Pyrit tritt meist im Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende fast immer vereint an den Begrenzungsflächen von Quarz und Kalkspat auf. In wie geringen Mengen das Erz vorhanden ist, wird daraus

ersichtlich, daß eine genauere Diagnose der einzelnen Komponenten erst bei stärkster Vergrößerung möglich gewesen ist.

Die linsenförmige Lagerung des Mineralgemenges, die räumliche Anordnung in der Ruschelausfüllung, sowie seine mineralogische Zusammensetzung lassen die Erklärung zu, daß diese Einschlüsse aus dem stark verquarzten hangenden Nebengestein bei einer tektonischen Bewegung abgerissen und in die Ruschelausfüllung gelangt sind. Dort ist das Bruchstück den auf der Ruschel zirkulierenden Minerallösungen, die, wie schon erwähnt, nach den großen tektonischen Vorgängen, aus karbonatischen Lösungen bestanden, ausgesetzt gewesen, so daß eine allmähliche Verdrängung des Quarzes durch Kalkspat stattgefunden hat. Bei den auftretenden Erzen handelt es sich

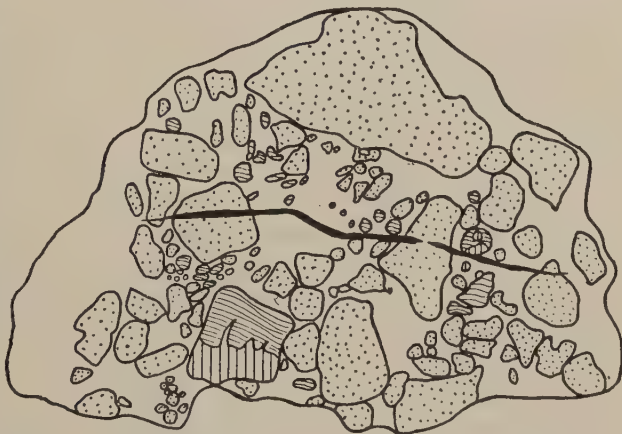


Abb. 4. Stark deformiertes und zerdrücktes Lagererz (gepunktet) liegt als Ruschelausfüllung zwischen \pm verkieseltem Gangtonschiefer (weiß) mit Tonschieferresten. Ein sekundäres Erztrümchen (schwarz) mit überwiegend Pyrit durchzieht die Lagererzbruchstücke und Ruschelausfüllung. — 7. Sohle, halbwegs zwischen Altem Lager und westlichem Lagerteil. $\frac{1}{2}$ nat. Größe, Sammlung der Bergakademie Clausthal.

um Umlagerungsprodukte von Lagererzen. Linsen gleicher Zusammensetzung mit ähnlicher Lager-

ung in der Ruschelausfüllung sind in der Störung auf der 7. Sohle von ihrem östlichsten Aufschluß im Hangenden bis zu ihrem westlichen Aufschluß im Liegenden des Alten Lagers gefunden worden.

δ) Erzlinsen und Erzbrekzien.

Einen weiteren Ruscheleinschluß bilden Erzlinsen und auch deutliche Erzbruchstücke, die in verschiedener Weise in die tonige Ausfüllungsmasse eingeschlossen sind. Während die Erzlinsen eine ziemlich glatte Begrenzung gegenüber dem plastischen Tonschiefer zeigen, sind die meisten kleineren Erzbrekzien in der tonigen Ausfüllungsmasse gleich einem in Teig eingewickelten Kern verknüttet, andere dagegen liegen in einer stark verkieselten Schiefergrundmasse innerhalb der Ruschelausfüllung (Abb. 4). Eine solche größere Erz-

brekzie aus Lagererz bestehend ist auf der 7. Sohle etwa mitten zwischen dem Alten Lager und dem westlichsten Lagerteil gefunden worden. Diese Erzbrekzie ist aus kleineren Bruchstücken zusammengesetzt und mit Tonschiefer verkittet. Die Ähnlichkeit des Erzcharakters sämtlicher Bruchstücke mit dem der Lagererze ist schon makroskopisch zu erkennen. Die genaueren Ergebnisse der erzmikroskopischen Untersuchung werden später gebracht.

3. Alter der Ruschel.

Für die Bestimmung des Alters der Ruschel ist die Endigung des Lagers sowie sein Verhalten in der Nähe der Störung besonders zu beachten. Die Änderung der Streichrichtung des Lagers in Ruschelnähe und dessen Endigung auf der Ruschel geben das Bild einer echten Schleppung wieder, bei der sowohl das Erz wie der Schiefer der liegenden Scholle nach NW geschleppt sind.

Weiterhin beweisend für das jüngere Alter der Ruschel ist die Feststellung der Erzlinsen und Erzbrekzien in der Ruschelausfüllung, deren Herkunft aus dem Alten Lager in dem späteren erzmikroskopischen Teil dieser Abhandlung gezeigt wird. Es ist dabei wohl zu beachten, daß die Schleppung eine rein mechanische ist. Die kantige Form der Bruchstücke spricht ohne weiteres dafür und nicht für Metamorphose.

Beachtenswert ist auch die Feststellung Wolffs, daß die westliche Grenzstörung von einigen Parallelstörungen im Lager begleitet werde, die teilweise eine Verwerfung des Alten Lagers um einige Meter bewirkt haben, daß die Parallelstörungen im Lager gleichaltrig mit der Grenzstörung und somit das gesamte westliche Kluftsystem jünger als das Lager ist.

Ein weiterer einwandfreier Beweis für ein jüngeres Alter der Störung ist auch die schon vorher beschriebene Endigung des Alten Lagers auf der 7. Sohle, wo das Lager an glatter Fläche in einer Mächtigkeit von 8 m abgeschnitten ist.

4. Merkmale für die Richtung und Art der an der Ruschel stattgehabten Bewegung.

Die drei im Liegenden des Alten Lagers in einem saigeren Teufenunterschiede von etwa 160 m auf drei verschiedenen Sohlen angefahrenen Erzkörper lassen schon bei oberflächlicher Beobachtung im Übersichtsriß (Abb. 1), noch mehr aber bei einer Darstellung im Glasmodell einen Zusammenhang untereinander, sowie auch mit dem Alten Lager vermuten (s. Raumbild, Abb. 2). Im folgenden soll der an der westlichen Lagerendigung auftretende Bewegungssinn durch Erfassung aller Bewegungsspuren, die sich sowohl an der Ausfüllungs-

masse wie auch an den Begrenzungsflächen der Ruschel und deren anstehendem Nebengestein bemerkbar machen, zunächst makroskopisch festgelegt werden.

a) Rutschstreifen.

Zuerst sind für diese Untersuchung die Rutschstreifen¹⁾ an der Ruschelausfüllung, an der hangenden und liegenden Scholle, sowie an dem hangenden und liegenden Nebengestein aufgesucht und vermessen worden. Trotz des starken Zerfalls der Strecken im Westen des Lagers und trotz der bei Zutritt der Grubenwetter schnellen Zersetzung des Tonschiefers, lassen sich doch noch vereinzelt gut ausgebildete Rutschstreifen als Spuren der tektonischen Bewegung auf fast sämtlichen Sohlen feststellen. Dabei sind zwei Arten von Rutschstreifen zu unterscheiden; die eine ist durch Bewegung der Ruschelausfüllung selbst erzeugt und findet sich auf plastischem Tonschiefer innerhalb derselben abgebildet, die zweite für die Bewegungsrichtung ausschlaggebende Art von Rutschstreifen läßt sich an der hangenden und liegenden Scholle beobachten. Während die ersteren keineswegs zu vernachlässigen sind, da sich in ihnen nicht unwichtige Differentialbewegungen ausdrücken können, sind die letzteren für die Hauptbewegungsrichtung maßgebend. Die Festlegung, ob es sich im Einzelfall immer um echte Rutschstreifen handelte, mußte mit großer Vorsicht und Kritik geschehen, da schon die Loslösung der jetzt angefahrenen Ruschelfüllung aus ihrem Zusammenhang auf dem Lettenbesteg Spuren hinterläßt, die mit einer Rutschfläche verwechselt werden können.

Auch Rutschstreifen, die sich an dem liegenden Schiefer besonders bei Faltungen gebildet haben, sowie Rutschstreifen auf dem quarzistischen Gestein in der hangenden Scholle sind zu der Untersuchung herangezogen worden, so daß eine sehr große Anzahl Einzelmessungen zur Festlegung der generellen Bewegungsrichtung des abgerissenen Schollenteils zur Verfügung steht.

Bereits Wolff [1] hat festgestellt, daß flach nach Westen geneigte Harnische, aber auch solche in der Fallrichtung vorhanden sind. Nach meinen Beobachtungen deuten alle Rutschflächen mit wechselnder Neigung gegen die Horizontale auf ein Absinken der hangenden Scholle nach Westen. Die Schärfe und Ausprägung solcher Harnische läßt neben ihrer Verbreitung unschwer die Haupttrichtung der Bewegung vermuten. Auch ein Teil der Rutschstreifen auf dem Lettenbesteg läßt diese gegen die Horizontale geneigte Abwärts-

¹⁾ Die sehr zahlreichen Messungen der Klüfte und Rutschstreifen sind der Raumersparnis wegen fortgelassen.

bewegung erkennen, obwohl einige dieser Rutschstreifen, wie auch schon Wolff erwähnt, eine vertikale Abwärtsbewegung der hangenden Scholle zeigten.

Die Zusammenfassung der Rutschflächenuntersuchung ergibt eine Abwärtsbewegung der hangenden Scholle unter ca. 50° gegen die Horizontale.

β) Erztransport.

Richtungsangehend für die Art der Bewegung des abgeschnittenen Lagerteils sind auch die in dem Ruscheltonschiefer eingeschlossenen Erzlinsen und Erzbruchstücke, die schon früher beschrieben sind. Bemerkenswert ist, daß solche Trümmer nur auf der vom Alten Lager nach Westen aufgefahrenen Auslängungsstrecke, also nur zwischen dem Liegenden des Alten Lagers und dem im Hangenden der Störung angefahrenen Erzkörpern gefunden sind, während sie in der Ruschelausfüllung im Hangenden des Lagers, d. h. im Auslängen nach dem Richtschacht zu, vollkommen fehlen. Schon Wiehelt [1] und später Wolff [2] erwähnen von den oberen Sohlen Erzlinsen, die beim Auslängen der Ruschel nach Westen angefahren sind. Verfasser hat dieselbe Beobachtung von der 3. bis zur 7. Sohle gemacht. Auch der Grundriß der 3. Sohle zeigt als Fortsetzung der Lagerspitzen nach Westen eine Aneinanderreihung von mehreren Erzlinsen.

Die Auffindung von Erzbruchstücken, die sich nur auf einen Ruschelabschnitt, nämlich zwischen dem Alten Lager und dem westlichsten Lagerkörper mit einer Reichweite von etwa 175 m erstreckt, ist ebenfalls für einen Bewegungssinn nach Westen beweisend.

II. Mikroskopische Beobachtungen.

Die makroskopischen Ergebnisse sollen im folgenden durch mikroskopische Untersuchungen ergänzt werden, einmal durch erzmikroskopische Bestimmung des Charakters der einzelnen Lagerteile vor und hinter der Störung und der quantitativen Beteiligung der das Lager aufbauenden Mineralkomponenten. Es ist durch eine Reihe vergleichender Messungen möglich, ehemals zusammenhängende, heute durch die Störung getrennte Lagerstücke als zusammengehörig zu erkennen.

Ferner sollte durch gefügeanalytische Vermessung am Ruschelquarz und den Quarzlagen des angrenzenden Nebengesteins ein Anhaltspunkt für den Bewegungsvorgang innerhalb der Lagerteile gewonnen werden. Darüber hinaus läßt sich durch die Möglichkeit geologischer Kontrolle eine Entscheidung darüber finden, welcher

Translationsmechanismus des Quarzes in den Einzelfällen angenommen werden muß, wo keine Gefügegenossen, wie Glimmer usw., eine sichere Festlegung der Gleitgeraden gestatten. Mit anderen Worten, die Verhältnisse am Rammelsberg dürften eine wichtige Entscheidung betreffend der Frage nach dem anzunehmenden Translationsmechanismus des Quarzes zulassen.

a) Erzmikroskopische Untersuchung.

Die erzmikroskopische Untersuchung, d. h. die genaue Bestimmung der Erzkomponenten, ihrer Struktur, Textur und ihres Mengenverhältnisses wurde an Material durchgeführt, das entweder aus der Lagerendigung an der Ruschelzone (nicht aus dieser selbst!) in möglichst kleinen Abständen oder, wo dieses wegen Unzugänglichkeit nicht möglich gewesen ist, aus der Lagermasse einige Meter streichender Länge von der Ruschel entfernt entnommen ist. Von den drei Erzkörpern im Hangenden der Störung sind möglichst dichte Quer- und Längsprofile genommen. Die Erzbrekzien sind sämtlich erzmikroskopisch untersucht.

1. Auftretende Komponenten.

Ihre Paragenese und Strukturarten.

In dem Anschliffmaterial treten im wesentlichen die schon von Ramdohr [5] angeführten Komponenten auf, wie Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit, Kupferkies, Markasit, Fahlerz, Magnetkies, Jamesonit, Melnikovit. Von diesen sind Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies, wenn auch in stark wechselndem Mengenverhältnis in jedem Schliff, teilweise sogar schon makroskopisch zu beobachten.

Markasit tritt immer mit Pyrit in engster Verwachsung teils randlich, teils als Einschluß auf. Ein ähnliches Zusammenvorkommen zeigen auch Pyrit und Melnikovit. Idiomorphe Pyritkristalle sind oft zonar mit etwas dunkleren, weicheren Säumen, die als Melnikovit gedeutet sind, umgeben. Die Pyritkugel baut sich aus einzelnen Pyritkristallen auf, die untereinander durch Melnikovit verkittet sind.

Fahlerz ist immer im Bleiglanz und meistens in der Nähe größerer Kupferkiesanhäufungen festgestellt worden.

Ebenfalls ist Bournonit, der bei gekreuzten Nicols deutliche Anisotropie und bei basalem Schnitt parkettartige Zwillingslamellierung zeigt, immer an Bleiglanz-Kupferkiesverwachsungen gebunden.

Ein anderes, meistens im Bleiglanz auftretendes Mineral dürfte nach Farbe, Reflexionspleochroismus und den bei gekreuzten Nicols auftretenden Anisotropieeffekten mit Jamesonit identisch sein.

Magnetkies (Abb. 5) ist zwar sehr oft mikroskopisch, niemals aber makroskopisch in dem Untersuchungsmaterial festgestellt wor-

den. Er tritt meistens in idiomorphen Leisten in Bleiglanz und Zinkblende in Gesellschaft mit Pyrit auf. Eine Umwandlung von Magnetkies in Markasit hat verschiedentlich festgestellt werden können.

Die Mannigfaltigkeit in der Struktur der Rammelsberger Erze hat eingehend Ramdohr [5] beschrieben. Trotz der räumlichen Entfernungen der einzelnen Aufschlüsse sind die einzelnen Struktur- und Texturarten (abgesehen von den quantitativen Beziehungen der vertretenen Komponenten) überall ähnlich, wenn nicht sogar gleich. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die am meisten auftretenden Strukturarten gegeben werden.



Abb. 5. Magnetkies in idiomorphen Leisten in Zinkblende. 7. Strecke.
Vergrößerung: 100fach.

Die Rammelsberger Erze sind bekanntlich außerordentlich feinkörnig. Am feinkörnigsten sind Zinkblende und Bleiglanz, besonders in pyritreichen Partien. Bei vorherrschendem Zinkblende-Bleiglanzgehalt sind auch größere einheitliche Körner zu finden, die aber niemals eine Bevorzugung irgendeiner Kristallform zeigen. Die Aggregate sind immer allotriomorph, wobei für die Zinkblende die Neigung zur Ausbildung rundlicher Kornbegrenzung auffällt. Der Bleiglanz ragt dann meistens fjordartig in die Zinkblende hinein, während sich in der Bleiglanzmasse noch rundliche Körner von Zinkblende befinden, die mit wachsender Entfernung von der Zinkblende immer kleiner

werden, bis schließlich eine Bleiglanzzone nur noch mit Zinkblende imprägniert zu sein scheint. Diese eigenartige Verwachsung von Bleiglanz und Zinkblende ist auf die Plastizität des Bleiglanzes zurückzuführen, der auch in die feinsten Risse und Spältchen der spröderen Zinkblende hineingepreßt wird.

Grobkörniger treten Bleiglanz und Zinkblende gelegentlich in kleinen Gangspalten auf, welche die dichtere Erzmasse durchziehen, und in denen Bleiglanz- und Zinkblendeindividuen bemerkenswert scharfe Umrisse zeigen. In diesem Falle dürfte es sich um Umlagerungsprodukte von teils ab- teils aufsteigenden Lösungen handeln, die erst nach Absatz des eigentlichen Erzlagers in dieses eindringen.

Bei überwiegender Zinkblendegrundmasse kommt durch Verteilung von Kupferkies und Bleiglanz auf Hohlräume zwischen den einzelnen Zinkblendekörnern eine Maschen- oder „Wabenstruktur“ (Frebold [6]) zustande.

Bei überwiegendem Schwefelkiesgehalt tritt sowohl Zinkblende wie auch Bleiglanz als Zwickelfüllung und Ausfüllung von Bruchspalten auf.

Zu erwähnen ist noch das lappenartig bis punktförmig verteilte Auftreten von Bleiglanz und z. T. auch Zinkblende in Kalkspatidioblasten, über deren Verteilung noch später berichtet wird.

In gleicher Weise wie Bleiglanz und Zinkblende ist auch der Kupferkies überall allotriomorph-feinkörnig anzutreffen. Fetzenartig in wechselnder Größe ist er besonders als Zwickelfüllung in der Zinkblende und im Bleiglanz gefunden worden. Eigenartig ist sein saumartiges Auftreten an der Grenze zwischen Bleiglanz und Zinkblende, das sich oft auf ziemlich erhebliche Erstreckung hin feststellen läßt.

Die von Frebold [6] und Ramdohr [5] erwähnten Entmischungserscheinungen von Kupferkies in Zinkblende fehlen auch an der westlichen Endigung des Alten Lagers nicht. Im vorliegenden Material tritt der Kupferkies als Entmischung in der Zinkblende in größeren Partien fetzenartig, in kleineren Partien tropfen- und punktförmig auf. Seltener ist eine orientierte Einlagerung parallel kristallographischen Begrenzungsflächen festgestellt.

Sehr oft zeigt sich auch Kupferkies als Kittmasse und auf Klüften in stark zertrümmertem Pyrit.

Ganz im Gegensatz zum Vorkommen der bisher erwähnten Mineralien steht das Auftreten von Pyrit, der sowohl fein- als grobkörnig und in jedem Schliff erscheint. Man findet ihn vorherrschend körnig mit teils noch gut erkennbarer Idiomorphie. Daß der Pyrit einer starken, postkristallinen Durchbewegung unterlegen hat, ist aus der beträchtlichen Zertrümmerung zu ersehen, von der die meisten Pyrite betroffen sind. Nur die kleinsten Körner scheinen dieser Zerquetschung entgangen zu sein. Die Zusammengehörigkeit der Bruchstücke ist immer deutlich zu erkennen, so daß durch Zusammenschieben der einzelnen Überbleibsel die ursprüngliche, idiomorphe Gestalt wiederhergestellt werden könnte. Als Kittmasse hat, wie schon erwähnt, am meisten Kupferkies gedient, oft aber auch neben Schwerspat, Zinkblende und Bleiglanz ein etwas weicheres und dunkleres Mineral als Pyrit, das als Melnikovit gedeutet ist.

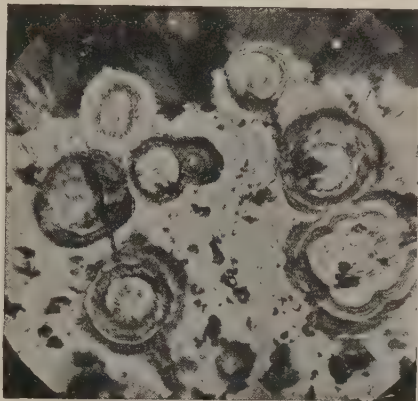


Abb. 6. Gelstrukturen in Rammelsberg-
erz. Konzentrisch-schalige Anordnung
von Pyrit-Bleiglanzlagen. 6. Strecke.
Vergrößerung: 168fach.

Weiterhin ist das Auftreten von Pyrit in Gelstrukturen und kugelige Ausbildung stark verbreitet. Beide Formen sind auch schon von Frebold und Ramdohr erwähnt. A. Schneiderhöhn hat diese Gebilde auf anderen Lagerstätten nachgewiesen und als vererzte Bakterien gedeutet, durch die erst der Erzabsatz hervorgerufen sein soll. Der innere Aufbau dieser Formen ist stark verschieden, es sind teilweise Kugeln mit radialstrahliger, teilweise Kugeln mit konzentrisch-schaliger Struktur gefunden, wobei um einen Pyritkern abwechselnd Lagen von Bleiglanz und Pyrit angeordnet sind (Abb. 6). Sehr häufig wurde gerade bei dieser Ausbildung des Pyrits die Beeinflussung durch Druck kenntlich, indem die Kugeln in Ellipsoide auseinandergezogen und bei intensiver Beanspruchung zerrissen waren (Abb. 7).

Druckschattenbilder sind im Erz in der Umgebung von Pyrit häufig. Ein Beispiel hierfür gibt Abb. 8. Direkt hinter dem Pyritkern und als Zwischen-

masse liegt Zinkblende, um die sich lagenartig Schiefer und Karbonat herumlegen. In anderen Fällen ist das Pyritkorn völlig von Erz eingeschlossen.

Beachtenswert ist, daß diese Beobachtung fast ausschließlich an Erzen des westlichen Lagerkörpers im Liegenden des Alten Lagers auf der 7. Sohle gemacht ist, während diese Erscheinung an den Lagerenden so gut wie gänzlich fehlt.

Der Magnetkies tritt meistens in Bleiglanz und Kupferkies, nur ganz vereinzelt in der Zinkblende in rundlichen Körnern auf. Häufiger sind die auch schon von Ramdohr [5] erwähnten Magnetkiesentmischungen in der Zinkblende, wo Magnetkies genau wie Kupferkies teilweise tropfenförmig, teilweise in kleinen Fetzen auftritt. Seltener zeigt er sich in orientierten Einlagerungen in der Zinkblende, wobei Magnetkiesblättchen senkrecht zur Basis geschnitten sind.

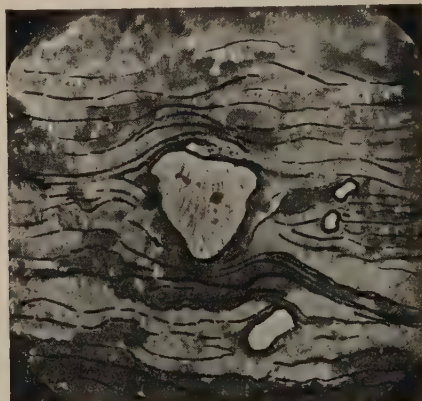
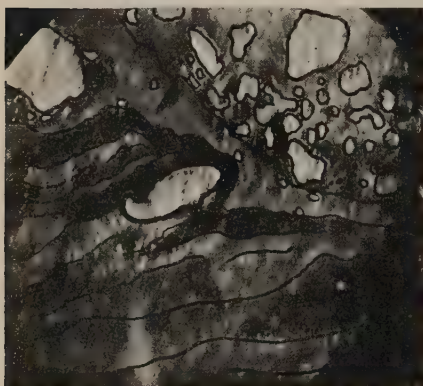


Abb. 7.

Abb. 8.

Deformierte Pyritkörner, Fließspuren, Deformationsbahnen und Druckschattenbildungen.
7. Strecke. — Vergrößerung: 100fach.

Die übrigen Komponenten sind ausschließlich allotriomorph-körnig und zwar feinkörnig entwickelt.

Von der Gangart ist das Auftreten von Kalkspat- und seltener Schwespat-idioblasten beachtenswert. Treten die beiden Komponenten auf Spalten oder Hohlräumen auf, so zeigen sie eine allotriomorph-körnige Struktur.

In diesem Zusammenhang sollen auch die beobachteten Texturen kurz erwähnt werden. Im allgemeinen zeigen die Erze der westlichen Lagerendigung eine richtungsloskörnige Anordnung, weit zurücktretend findet sich die lagenförmige Textur, die hauptsächlich an die Nähe der Banderzonen gebunden zu sein scheint. Wechsellagerung von Bleiglanz und Zinkblende ist häufiger beobachtet worden, während eine zusammenhängende Lage von Pyrit nie angetroffen wurde. Die Pyritschichten haben einer starken Kataklyse unterlegen, so daß sie jetzt nur noch einer perlschnurartigen Aneinanderreihung gleichen.

Die beschriebenen Struktur- und Texturarten sind für sämtliche Belegstücke ohne Rücksicht auf ihren Fundpunkt ähnlich, so daß die Annahme für die ursprüngliche Zusammengehörigkeit dieser räumlich getrennt liegenden Erzkörper berechtigt

ist. Die Übereinstimmung ist so groß, daß aus einem Gemisch von Anschliffen sämtlicher Fundpunkte auch bei großer Übung die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Erzkörper allein auf Grund des strukturellen und texturellen Aufbaues nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Etwas anderes ist es mit der mengenmäßigen Verteilung der Komponenten. Für diese haben sich Gesetzmäßigkeiten ergeben, wie im folgenden ausgeführt wird.

2. Verteilung der Hauptkomponenten nach dem Mengenverhältnis auf das Alte Lager und die im Hangenden der westlichen Hauptstörung angefahrenen Erzkörper.

Die Ergebnisse der bisherigen erzmikroskopischen Untersuchungen mit der Bestimmung der Komponenten, der Struktur und Textur sind Beweise für die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der jetzt räumlich getrennt liegenden Lagerteile. Die folgende Beobachtung erstreckt sich darauf, das Mengenverhältnis der auftretenden Komponenten festzulegen. Gelingt es nämlich, niveaugebundene Komponentenzahlen aufzufinden, welche horizontbeständig in den einzelnen Lagerteilen Geltung haben, so kann man auf Grund der Verhältnisse in den Lagerteilen westlich der Störung ihre Zugehörigkeit zu diesen lokalisieren, um Anhaltspunkte für die Verwurfshöhe zu haben (s. Raumbild, Abb. 2).

In den oberen Sohlen, Bergesfahrt, Tiefer Fortunatusstollen und 3. Strecke herrschen Zinkblende-Bleiglanz-Verwachsungen, während Pyrit nur untergeordnet auftritt. An Gangart erscheint häufiger Schwerspat, in einigen Partien auch Quarz. Auf den tieferen Sohlen, 5., 6. und 7. Strecke, ist eine allmähliche Zunahme von Pyrit und eine Zunahme von Kalkspat gegenüber einer Abnahme von Schwerspat zu verzeichnen. Quarz und Kupferkies treten wohl auf sämtlichen Sohlen in gleicher Menge auf. Auf der 7. Sohle ist die Anreicherung von Pyrit und Kalkspat derartig stark, daß Zinkblende und Bleiglanz nur noch als Zwickelfüllung vorhanden sind.

Die Unterschiede in der Erzverteilung auf den Lagerenden sind wahrscheinlich ausschlaggebend für die Lagerform an der Ruschel. Die geschleppten Lagerenden auf den oberen Sohlen weisen einen starken Gehalt an translationsfähigem Bleiglanz und der etwas spröderen Zinkblende auf, während auf den tieferen Sohlen, wo das Lager abgeschnitten ist, der spröde und stark zur Kataklyse neigende Pyrit vorherrscht.

Erwähnt sei hier auch, daß in Proben, die in größerer Entfernung von der Ruschel genommen wurden, der Gehalt an Gangart abnimmt, die Menge der anderen Komponenten aber im Verhältnis erhalten bleibt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nun auch die Erzvorkommen im Hangenden der Störung, wo auch auf der oberen Sohle — 3. Strecke — allgemein das Auftreten von Zinkblende-Bleiglanz überwiegt, der Pyrit nur untergeordnet in kleineren Körnern vorkommt.

Beim Material aus der westlichen Erzlinse auf der 7. Sohle besteht zwar noch die Vorherrschaft der Zinkblende und des Bleiglanzes, wobei aber schon eine starke Zunahme des Pyrit auch in grobkörnigeren Aggregaten in Erscheinung tritt. Bezüglich der Mengenverhältnisse ist dieses Erz etwa mit dem der 5. Strecke gleichzustellen (s. Raumbild, Abb. 2). Mit anderen Worten die Ähnlichkeit beider Erze ist so groß, daß sie als zusammengehörig angesehen werden dürfen und dem gleichen Lagerhorizont angehört haben müssen.

Damit ist bereits ein gewisser petrographischer Anhaltspunkt für den Bewegungssinn längs der Störung und die mutmaßliche Verwurfs- höhe gegeben.

Die Integration einer Reihe von Anschliffen und deren Ergebnisse sind auf Tabelle 1 wiedergegeben. Sie stellen die Mittelwerte einer großen Reihe verschiedener Messungen dar, welche recht gute Übereinstimmung ergaben.

Durchschnittswerte der Erzintegrationen.

	ZnS	FeS ₂	PbS	CuFeS ₂
Tiefer Fortunatusstollen, Lager- endigung	76,3	5,5	17,3	0,9
3. Strecke, Lagerendigung . . .	67,4	16,3	15,0	1,3
7. Strecke, Lagerendigung . . .	21,2	75,8	1,2	1,8
3. Strecke, westlicher Erzkörper im Hangenden der Ruschel . . .	68,6	8,1	21,8	1,5
7. Strecke, westlicher Erzkörper im Hangenden der Ruschel . . .	61,9	15,9	17,4	4,8

b) Gefügeanalyse der Ruschelquarze.

Es wurde nun weiter versucht, den Bewegungssinn längs der Störung noch auf andere Weise festzustellen oder wenigstens wahrscheinlich zu machen (vgl. hierzu den erwähnten Richtungssinn der Rutschstreifen).

Da aus einer Reihe Gefügeuntersuchungen vornehmlich an alpinen Gesteinen (vgl. Sander, Gefügekunde [7]) sich ergeben hatte, daß man durch Vermessen von Quarzgefügen aus der Lage der Quarz- achse Rückschlüsse auf Bewegungsrichtungen in durchbewegten Gesteinen machen konnte, wurde im folgenden versucht, das quarz- reiche Gesteinsmaterial der Ruschel einer Gefügeanalyse zu unter- ziehen.

Nach den bisher bekannten Vermessungen war bekannt, daß in Quarz-B-Tektoniten die Maxima der Quarzachsen sich in die Gleitgerade *a* des Gefüges einstellen. Gelang es in den vorliegenden Ruschelquarzen solche Maxima aufzufinden, so war daraus die Gleitrichtung ableitbar. Von vornherein war anzunehmen, daß bei den außerordentlich komplexen, mechanischen Vorgängen, die auf einer Ruschel von z. T. 1,5—2,0 m Mächtigkeit stattgefunden hatten, nur sehr schwer einheitliche Bewegungsrichtungen feststellbar sein konnten, schon aus dem einfachen Grunde, weil die Bewegungen an solchen Ruscheln lange Zeit hindurch fortsetzen und von vornherein niemals richtungsbeständig zu sein brauchen. Rechnet man hinzu, daß die Ruschelfüllung eine dauernd wechselnde Einspannung gegenüber den mechanischen Spannungen erfährt, so konnte man von vornherein wohl annehmen, mehrfach sich überlagernde Beanspruchungspläne anzutreffen, die eine Entwirrung außerordentlich erschweren würden. Daher wurden von vornherein nur solche Quarzpartien herangezogen, welche der Randpartie entstammen und bei denen mithin eine gewisse Gewähr gegeben war, daß sie auf der einen Seite, also mit dem Hangenden oder Liegenden, während des Ablaufs der Bewegung in fester Verbindung gestanden hatten. So war es tatsächlich möglich, Gefügebereiche zu finden, welche verhältnismäßig einheitliche Beanspruchungen zeigten.

Die erste mikroskopische Betrachtung zeigte in mehreren Handstücken des Ruschelmaterials ein Quarzgefüge von größeren und kleineren Individuen, die je nach dem Beanspruchungs- und Rekristallisationszustand abwechselnd das Feld beherrschten. Die größeren Quarze werden dabei undulös strukturell zerschert. Auf den Scherflächen bilden sich kleinere Quarze, beide Kornarten bilden jedes für sich ein geregeltes Gefüge vom Typus eines B-Tektonits. Übergänge zwischen beiden Beanspruchungsplänen kommen nicht nur dadurch zustande, daß es gelegentlich zweifelhaft sein kann, ob man ein Korn den großen oder kleinen Typen zuordnen soll. Solche Übergänge sind auch tatsächlich vorhanden, wie aus den folgenden Diagrammen ersehen werden kann. Diagramm 1 zeigt die Vermessungsergebnisse der großen Körner. In dem annähernd flach liegenden Schlicke besteht ein deutlicher Gürtel in der Quarzachsenbesetzung mit einem Maximum, in welches die Richtung *a* verlegt werden kann, d. h. in den Diagrammen der großen Körner kommt eine östliche Bewegungsrichtung zum Ausdruck, die an makrotektonischen Kennzeichen allerdings nicht annähernd in der gleichen Weise ersichtlich wird, wie die westliche Richtung, welche aus den Diagrammen der kleinen Körner ablesbar ist. Man sieht bei den Großkorndiagrammen wieder, daß achsenumringte Minima im Ver-

laufe des Gürtels auftreten. Betrachtet man Diagramm 2, d. h. das Diagramm der kleinen Körner, so zeigt sich dort ebenfalls ein sehr typischer Gürtel, aber von ganz anderer Lage. Reste dieses Gürtels befinden sich nun auch auf Diagramm 1 und 2, und zwar im unteren Teile. Dieser Gürtel der Kleinkörner hat ein deutliches Maximum (a) etwa in der Mitte des Südwestquadranten. Dieses Maximum findet sich mit nicht unerheblichem Pendeln in fast allen bearbeiteten Schliffen der Kleinkörner wieder. Der Schliiffbefund zeigt allgemein deutlich, daß die kleineren Quarze auf Scherflächen sich zu Rekristallisationsgebilden zusammengesgeschlossen haben, mithin jünger sind als die großen Quarze, die den rekristallisierten Detritus lieferten. Die Persistenz der genannten Maxima im Gürtel der Kleinkörner

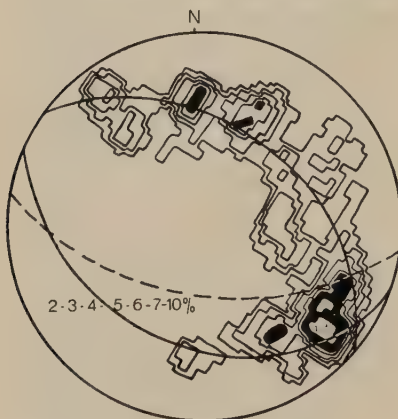


Diagramm 1. Große Quarzkörner.

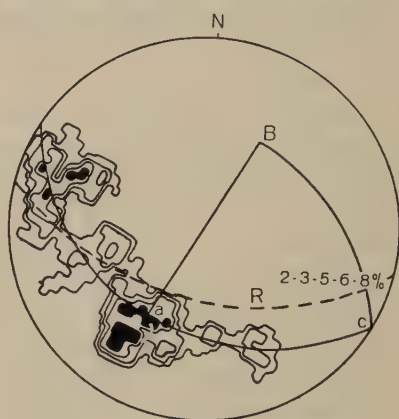


Diagramm 2. Kleine Quarzkörner.

zeigt, daß hier eine besonders wichtige Richtung vorliegen muß, die als die Richtung der Gleitgerade a in dem Gürteltyp des Diagramms 2 gedeutet werden darf. D. h. aber, bezogen auf die Lage der Ruschel, daß eine Bewegungsrichtung aus den Diagrammen der Kleinkörner abgeleitet werden kann, die im großen in der Ruschel verlaufend etwa unter 50° nach SW gerichtet gewesen sein muß. In den übrigen Diagrammen 3, 4 und 5 lassen sich diese Maxima unschwer wiedererkennen. Diagramm 5 zeigt in typischer Weise die Überlagerung mehrerer Strains, wobei die Herausbildung eines Gürtelteiles wie bei Diagramm 1, also eines Gürtels, wie er dem Diagramm der Großkörner entsprach, noch schwach zu erkennen ist. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß bei den komplexen Bewegungen auf der Ruschel auch mit sehr komplizierten Beanspruchungsformen gerechnet werden mußte. Diagramm 6 zeigt, daß sich gelegentlich mehrere gekreuzte Strains überlagern. Immerhin ist auch hier ein Maximum im Südwestquadranten

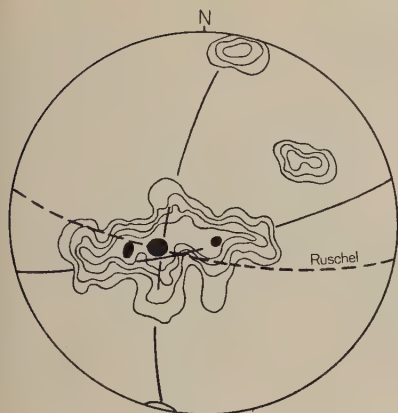


Diagramm 3.

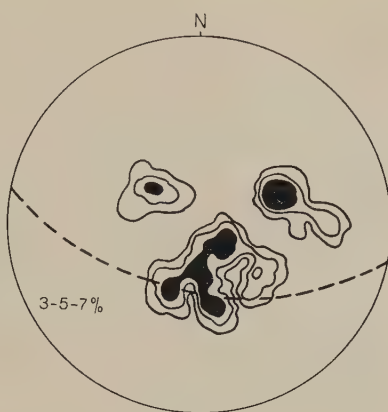


Diagramm 4.

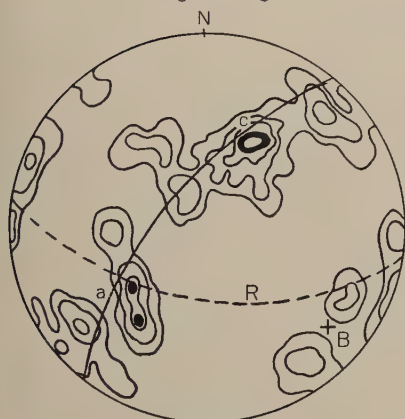


Diagramm 5.



Diagramm 6.

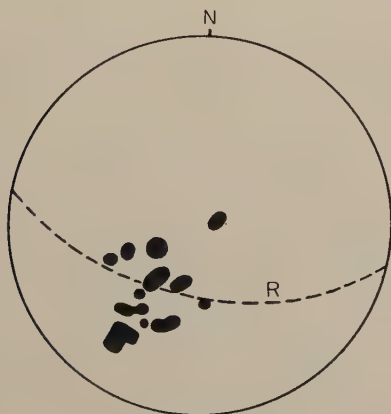


Diagramm 7.

Quarzachsendiagramm 3—7. — Diagramm 7 Zusammenfassung der a-Maxima in ihrer Lage zur Ruschel.

zu erkennen. Diagramm 7 faßt diese Maxima alle nochmals zusammen.

Aus den dargelegten Verhältnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Hauptbewegung auf der Ruschel etwa unter 50° nach SW einfallend vor sich gegangen sein muß. Die makroskopisch an den Hauptrutschstreifen festzustellende Bewegungsrichtung zeigt sich also auch in der Richtung der Gleitgeraden der Quarze in den Diagrammen, so daß man aus der Übereinstimmung beider Untersuchungsmethoden eine starke Wahrscheinlichkeit dafür hat, daß die Bewegung des verworfenen Lagerteiles (das Hauptlager als feststehend angenommen) unter 50° südwestlich in die Tiefe vor sich gegangen ist.

III. Auswertung der makroskopischen und mikroskopischen Beobachtungen.

Das Alte Lager wird im Westen durch eine O-W-streichende Störung abgeschnitten, die jünger als das Lager ist, wie aus den Erzbrekzien in der Ruschelausfüllung, aus den Parallelverwerfungen im Lager und dem Abschneiden des Lagers auf der 7. Sohle zu ersehen ist.

Die Umbiegung des Alten Lagers auf den oberen Sohlen bis herab zur 6. Sohle ist eine Schleppung, die auf einen Abtransport der hangenden Scholle nach Westen hinweist. Gestützt wird diese Behauptung durch die Rutschstreifen sowie durch die Reste des Erztransportes nach Westen in der Ruschelausfüllung in Form von Erzbrekzien und Erzlinsen. Ihre Herkunft aus dem Alten Lager und den Erzkörpern im Liegenden der Ruschel wird durch das Auftreten übereinstimmender Strukturen und Mineralkomponenten erwiesen.

Die Rutschstreifen geben durch ihre Lage den genaueren Bewegungssinn der hangenden Scholle an. Das Ergebnis der Untersuchungen ist eine Abwärtsbewegung der hangenden Scholle unter 50° gegen die Horizontale nach Westen.

Bekräftigt wird dieses Ergebnis noch durch die Gefügeanalyse des Ruschelquarzes, bei der durch die Lage der Quarzachsen, die Bewegungsrichtung angegeben wird. Aus den beigegeführten Sammel- und Einzeldiagrammen ist zu ersehen, daß eine Abwärtsbewegung von etwa 45° bis 50° nach Westen stattgefunden haben muß.

Betrachtet man die mineralogischen Verschiedenheiten der Erzvorkommen im Hangenden und Liegenden der westlichen Hauptstörung, so ergab sich folgendes: In den oberen Sohlen des Alten Lagers steht vorwiegend Zinkblende-Bleiglanz an, wobei Pyrit stark zurücktritt und nur in kleinen Körnern gefunden wird. Auf den tieferen Sohlen — 5. und 6. Strecke — macht sich eine Pyritzunahme

bemerkbar, während auf der 7. Sohle an der Lagerendigung sich vorherrschend Pyrit zeigt. Dieselbe Erscheinung tritt auch in den Erzkörnern in der hangenden Scholle auf, so daß auf dem Tiefen Fortunatusstollen Zinkblende vorherrscht, auf der 7. Sohle aber schon eine starke Zunahme von Pyrit zu verzeichnen ist.

Auch diese Erscheinung bestärkt die Abwärtsbewegung der hangenden Scholle. Die aus dem Mengenverhältnis bestimmte Zugehörigkeit der abgerissenen Lagerteile zum Haupterzkörper ist aus dem Raumbild zu ersehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ergebnisse sämtlicher Untersuchungsmethoden den ehemaligen Zusammenhang aller jetzt getrennt auftretenden Lagerteile erweisen und auf eine relative Abwärtsbewegung der hangenden Scholle nach Westen hinweisen.

IV. Wahrscheinliche Lage und der Erzvorrat des abgeschnittenen Lagerteiles.

Nach der streichenden Erstreckung des Alten Lagers in den oberen Sohlen muß man annehmen, daß das Alte Lager kurz vor seiner natürlichen Endigung durch die an der Ruschel auftretende Bewegung zerrissen ist. Wie bei dem Neuen Lager ein Einschieben des gesamten Lagers nach Westen zu erkennen ist, tritt dieselbe Erscheinung auch an der östlichen Endigung des Alten Lagers hervor. Gemäß dem Einschieben nach Westen, ist bei der Annahme annähernd gleicher Längenerstreckung des Lagers auf den tieferen wie auf den oberen Sohlen, wozu die ähnliche Ausbildung des Neuen Lagers und die Zerreißung des Alten Lagers in einer Mächtigkeit von 8 m Anlaß gibt, noch auf eine Fortsetzung jenseits der Störung zu rechnen. Ob der verworfene Lagerteil im Hangenden der Störung noch von beträchtlichen Ausmaßen ist, mag zunächst dahingestellt bleiben. Auf jeden Fall ist es aber von großer Bedeutung, die Fortsetzung des Alten Lagers aufzufinden, damit man über das Schicksal der Erzeinlagerung und ihr Auskeilen, Wiederauftun usw. Aufschluß erhält. Größere Erzmächtigkeiten sind bei Annahme einer Bewegungsrichtung von 50° wohl erst unterhalb der 7. Sohle zu erwarten. Der Ursprung dieser Erzteile würde bei diesem Bewegungssinn etwa auf der 5. und 6. Sohle zu suchen sein, wo die Schleppung des Hauptlagers etwa 5 m von der Ruschel entfernt — auf der oberen Sohle 50 m — beginnt. Dieses ist in voller Mächtigkeit auf der 7. Sohle abgeschnitten.

Die Bewegung der hangenden Scholle gleicht demnach einer Scharnierbewegung, indem auf den oberen Sohlen durch die Bewegung nur eine langgezogene Schleppung entstanden ist und erst

auf den tieferen Sohlen Lagerteile abgerissen und mit zunehmender Tiefe infolge größeren Verschiebungsbetrages auch in größere Entfernung vom Alten Lager gerückt sind.

Zu vermuten steht demnach, daß dieser verworfene Lagerteil in der Teufe durch weitere O-W-streichende Parallelverwerfungen gestört und seinerseits wieder zerrissen ist. Anfänge dieses Verwurfs zeigen sich bereits auf der 3. Sohle, wo allerdings die Verwurfweite nur gering, aber doch zu beobachten ist, während auf der 7. Sohle die Erzlinsen durch eine Störung mit dem gleichen Streichen und Fallen wie auf der 3. Sohle abgeschnitten, die Fortsetzung aber noch nicht gefunden ist.

Sollte also der im Hangenden der Hauptstörung liegende Lagerteil in sich wiederum durch Parallelstörungen vielleicht sogar auf größere Entfernung verworfen worden sein, so könnte in diesem Falle die Abbauwürdigkeit durch die hohen Kosten für die Aus- und Vorrichtungsarbeiten in Frage gestellt werden. Zunächst ist natürlich zur Bestimmung der Lagerungsform des verworfenen Lagerteiles eine Weiterführung der begonnenen und leider in Unkenntnis dieser Zusammenhänge eingestellten Aufschlußarbeiten auf der 7. und 9. Sohle anzuraten.

V. Vorschlag für die Aus- und Vorrichtungsarbeiten zur Auffindung des abgeschnittenen Linsenteiles.

Für die Bestimmung der Lage des abgerissenen Lagerteiles hat sich als durchschnittliche Bewegungsrichtung sämtlicher Untersuchungen eine Neigung von 50° gegen die Horizontale ergeben. Da das Ausmaß des Verwurfs mit zunehmender Teufe sich verstärkt (Schleppung in den höheren, Verwerfung in den tieferen Teilen), so ist es nicht ausgeschlossen, daß sich der abgeschnittene Lagerteil noch unter dem Niveau der 9. Sohle befindet. Trotzdem sollten Ausrichtarbeiten zur Auffindung des abgeschnittenen Linsenteiles vom westlichen Lagererz der 7. Sohle begonnen werden.

Das Lagererz im Ruschelhangenden der 7. Strecke gehört wie erwähnt zu dem verworfenen Lagererzteile. Von ihm ausgehend muß es bei Annahme ungestörten Zusammenhanges, gegen den keine Beobachtung spricht, möglich sein, die Hauptmasse des abgeschnittenen Lagers zu erreichen, auf jeden Fall den zwischen der Hauptstörung und der kleineren westlichen Parallelstörung liegenden Teil (s. Raumbild, Abb. 2).

Zusammenfassung.

Das Alte Lager des Rammelsberger Erzvorkommens findet im Westen der O-W-streichenden unter 55° südlich einfallenden Störung nicht seine natürliche Endigung, sondern ist durch sie verworfen.

Als Beweis hierfür dient zunächst die Schleppung des Lagers auf den oberen Sohlen, sowie seine plötzliche Endigung auf der 7. Sohle. Die Umbiegung der Lagerspitzen, die gegen die Horizontale nach Westen geneigten Rutschstreifen, sowie die Erzlinsen- und Erzbrekzienfunde in der Ruchelausfüllung weisen auf einen Verwurf der hangenden Scholle nach Westen mit einer Neigung von 50° gegen die Horizontale. Den gleichen Bewegungssinn hat auch die Gefügeanalyse des Ruchelquarzes ergeben.

Die Zusammengehörigkeit der im Hangenden der Störung auf drei verschiedenen Sohlen angefahrenen Erzkörper untereinander sowie mit den entsprechenden Teilen des Alten Lagers ist aus der Gleichheit der Struktur und Erzführung ersichtlich. Quantitativ herrscht auf den oberen Sohlen der westlichen Lagerendigung Zinkblende-Bleiglanz, auf den tieferen Pyrit vor. Die allmähliche Zunahme des Pyrits von den oberen Sohlen nach der Teufe zu, ist deutlich ersichtlich. Die gleiche Beobachtung bezüglich der mengenmäßigen Verteilung der Komponenten ist auch an den im Hangenden der Störung befindlichen Erzkörpern gemacht. Der Erzcharakter der Erzlinsen auf der 7. Sohle bezüglich des Mengenverhältnisses seiner Komponenten besonders seines Pyritgehaltes entspricht dem Erzcharakter einer Mittelstrecke zwischen der 3. und 7. Sohle, wodurch wieder ein Beweis für die Abwärtsbewegung der hangenden Scholle erbracht ist.

Unter Zugrundelegen eines Bewegungssinnes von 50° gegen die Horizontale muß der verworfene Lagerteil von der 7. Sohle aus etwa im Verlauf des dort im Hangenden angetroffenen Lagererzes nach SO hin gesucht werden. Da die Verwurfshöhe mit der Tiefe zunimmt, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Hauptmasse der abgeschnittenen Lagerendigung noch unterhalb der 9. Sohle liegt.

Die Abbauwürdigkeit des verworfenen Lagerkörpers ist davon abhängig, ob eine der Grenzstörung parallel verlaufende Verwurfs-
spalte, die schon auf der 3. und 7. Sohle beobachtet ist, mehr oder weniger erhebliche Störungen der verworfenen Erzkörper verursacht hat.

Literaturverzeichnis.

1. Wiechelt, W., Die Beziehung des Rammelsberger Erzlagers zu seinem Nebengestein. Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift. Berlin 1904.
2. Wolff, Die Erzlagerstätte des Rammelsberges bei Goslar. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 61, 457ff., Berlin 1913.
3. Frebold, G., Über die Bildung der Alaunschiefer und die Entstehung der Kieslagerstätten Meggen und Rammelsberg. Abhandl. d. prakt. Geologie und Bergwirtschaftslehre, Nr. 13. Halle 1927.
4. — Über die Genesis kiesiger Erzlagerstätten vom Typus Meggen-Rammelsberg. Sonderbericht aus dem 18. Jahresber. d. Niedersächsischen Geol. Vereins Hannover 23ff., 1925.

5. Ramdohr, P., Über den Mineralbestand und die Strukturen der Erze des Rammelsberges. N. Jahrb. f. Min. usw. Beil. Bd. 57A, 1013ff.
6. Frebold, G., Chalkographische Untersuchungen an Rammelsberger Erzen. Metall und Erz, Heft 19, 445ff., 1924.
7. Sander, Gefügekunde. Verl. v. J. Springer, Wien 1930.
8. Berek, M., Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universal-drehtischmethode. Verl. Gebr. Bornträger, Berlin 1924.
9. Grumbrecht, A., Die Beziehungen zwischen dem alten und neuen Erz-lager im Rammelsberg bei Goslar. Zeitschr. f. Bergwesen 64, 261ff., Berlin 1916.
10. Credner, H., Übersicht der geogenetischen Verhältnisse Thüringens und des Harzes. 1843.
11. v. Cotta, B., Über die Kieslagerstätten am Rammelsberg. Berg- und Hüttenmännische Zeitschr. 23, 369ff., Leipzig 1864.
12. Schuster, Über die Kieslagerstätten am Rammelsberg bei Goslar. Berg- und Hüttenmännische Zeitschr. 26, 307ff., Freiberg 1867.
13. Wimmer, Fr., Vorkommen und Gewinnung der Rammelsberger Erze. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 25, 119ff., Berlin 1877.
14. Stelzner, A. W., Die Erz-lagerstätte vom Rammelsberg bei Goslar. Zeit-schr. d. Deutsch. Geol. Ges. 32, 880ff., Berlin 1880.
15. Kohler, G., Die Störungen im Rammelsberger Erz-lager bei Goslar. Zeit-schr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 30, 278ff., Berlin 1882.
16. Beushausen, Das Devon des nördlichen Oberharzes usw. Abhandl. d. königl. preuß. Geol. Landesanstalt, N. F. Heft 30. Berlin 1900.
17. — Erläuterungen zu den Blättern Zellerfeld, Riefensbeek, Osterode und Seesen.
18. F. K. Drescher, Neue Untersuchungen am Rammelsberg. Fortschr. d. Min. usw. 17, 411, 1932.

Bemerkungen während der Drucklegung.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien der Aufsatz von W. E. Schmidt, Das Rammelsberger Lager, sein Nebengestein, seine Tektonik und seine Genesis (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen usw. 1933, Bd. 81, S.B. 247) auf den ihm Rahmen dieser Abhandlung nur kurz eingegangen werden kann.

Schmidt glaubt zwei weitspannende Verschiebungen auf der westlichen Hauptstörung annehmen zu müssen. Er wird dazu veranlaßt durch das Auftreten einer „Mittelscholle“ auf der 9. Strecke, wo Kniest gegen „Sandbandschiefer“ angrenzt (s. Schmidt, l. c. S.B. 2571).

Abgesehen davon, daß die bis jetzt bekannten petrographischen, vor allem mikroskopischen und chemischen Gesteinsuntersuchungen im Nebengestein des Vorkommens sowie deren kartenmäßige Darstellung zu einer völligen stratigraphischen Beherrschung der Lagerstätte und ihrer Gesteinsglieder noch nicht auslangen, stehen der Schmidtschen Deutung vorläufig noch mehrere Tatsachen entgegen.

Schmidt glaubt mangels anderer Erklärungsmöglichkeiten annehmen zu müssen, „daß unter der westlichen Hauptkluft zunächst die das Alte und das Neue Lager enthaltende Gebirgsscholle, übereinstimmend mit der auf der östlichen Hauptstörung erkannten Bewegung, nach Westen bewegt worden ist; um den gleichen Betrag hat sich daher relativ die Scholle im Hangenden der

westlichen Hauptkluft nach Osten bewegt. Später ist dann auf der westlichen Hauptstörung die hangende Scholle von Osten nach Westen abwärts bewegt worden, und bei dieser Gelegenheit ist eine Teilscholle, nämlich die zwischen der westlichen Hauptstörung und der genannten Parallelkluft liegende, von der liegenden, das Alte Lager enthaltenden Gebirgsscholle abgerissen und nach Westen abwärts mitgeschleppt worden“ (l. c. S.B. 263 u. l.).

Wenn, wie Schmidt es will, eine solche weitspannende erste Bewegung in östlicher Richtung stattgefunden hat, so ist es nicht zu erklären, weshalb sich keine ins Auge fallende Zeugen für einen solchen mechanischen Großvorgang auffinden lassen. Muß doch z. B. der Sinn des ganzen westlichen Schleppungsverlaufs des Lagers „überholt“ und in dem nordwestlich gerichteten, späteren Bewegungssinn völlig umgeprägt worden sein!

Weiter ist es nicht zu erklären, weshalb beim Vorliegen zweier Bewegungen der Erzabrieb in der Ruschel völlig auf die vom Hauptlager nach Westen zu liegenden Teile beschränkt ist und man z. B. auf der 7. Sohle nicht auch auf dem südöstlichen Auffahren zwischen Lagererz und Richtschacht Erzbruchstücke in der Ruschel findet, was nach meinen Erfahrungen und nach Angaben der Werksleitung bisher nicht der Fall war. Nach dem von Schmidt (l. c. Abb. 20) gegebenen Verwerferbild der westlichen Hauptstörung mußte das möglich sein.

Die makro- und mikroskopisch feststellbaren Bewegungsrichtungen, bei denen bisher nirgends die von Schmidt erwähnte erste Richtung beobachtet wurde, sprechen einstweilen auch nicht für die Schmidtsche Deutung.

Aus diesen Gründen scheint es vorderhand richtiger, sich vorläufig noch auf die Annahme einer wirklich beweisbaren Bewegungsrichtung zu beschränken.

Die weitere Angabe Schmidts (l. c. S.B. 264 r Z. 22 v. o.), F. K. Drescher habe 1932 (Fortschr. Min. Petr. 17, 1. Teil, S. 33/34) Vorschläge zum Aufsuchen des abgeschnittenen Lagerteils durch Auffahren nach Westen auf einer tieferen Sohle gemacht, ist ein Irrtum. In der zitierten Abhandlung Dreschers befindet sich lediglich der Hinweis, daß die an den Ruschelquarzen gefügeanalytisch gefundenen Schollengleitrichtungen zur weiteren Bestimmung der vermutlichen Lage des abgeschnittenen Erzkörpers Verwendung finden soll.

Über die Anwendung von Sorelzement zur Herstellung mikroskopischer Dünnschliffe von Mineralböden usw.

Von **Harald Björlykke**, Oslo.

Bei der Untersuchung von Mineralböden ist es oft von großem Interesse festzustellen, in welchem Ausmaße die Silikatminerale von der chemischen Verwitterung angegriffen worden sind. Die gewöhnliche Einbettungsmethode der Mineralkörnchen mit verschiedenen Flüssigkeiten erweist sich nicht als ausreichend, weil es auf diese Weise nur gelingt, die Oberfläche der Mineralpartikel beobachten zu können. Wenn man aber die Bodensubstanz mit irgend einem Zement zu einer festen Masse zusammenkittet, ist es möglich von der erstarrten Masse Dünnschliffe in derselben Weise wie von Gesteinen herzustellen. Diese Dünnschliffe zeigen Durchschnitte durch die Mineralpartikel und es ist auf diese Weise möglich, festzustellen, wie weit die Verwitterung in das Innere der Partikel vorgedrungen ist, und die optische wie sonstige Untersuchung stellt sich ganz gleich der sonstigen von Gesteinsdünnschliffen.

Von verschiedenen Forschern sind zur Herstellung solcher Bodendünnschliffe sehr verschiedene Kittmittel benutzt worden, und zwar hat man sich besonders wachsähnlicher Substanzen zu diesem Zweck bedient. Diese sind jedoch hierfür nicht gut geeignet, weil sich die Mineralpartikel während des Schleifens und beim Einbetten in Kanadabalsam sehr leicht verschieben. Die Dünnschliffe lassen sich daher unter solchen Verhältnissen nur schwierig genügend fein herstellen. Unter Mitwirkung des Präparators am mineralogischen Museum Herrn A. Granli habe ich daher diesbezügliche Versuche mit verschiedenen Zementen durchgeführt, um eine Einbettungssubstanz zu erhalten, die den gewünschten Anforderungen besser entspricht.

Der Sorelzement hat sich dabei als die beste Kittsubstanz erwiesen. Dieser Zement besteht aus einer glasähnlichen Masse von wasserhaltigem Magnesiumoxydchlorid und wird aus Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid hergestellt. Diese Substanz ist schwerlöslich

in Wasser und kann infolge ihrer Härte in gleicher Weise wie ein Gestein geschliffen werden. Die Herstellung der Dünnschliffe erfolgte in nachstehender Weise.

Zu einer konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid wird unter sorgfältigem Rühren soviel feinpulverisiertes Magnesiumoxyd hinzugesetzt, bis ein dickflüssiger Brei entstand. Sodann werden die Bodenpartikelchen in die Zementmasse eingeknetet und das Ganze auf einer Glasscheibe zum Erstarren gebracht. Vorher formt man die Masse derartig, daß sie eine für das Schleifen passende Form und Größe besitzt. In etwa zwei Tagen ist der Zement fest geworden und bildet eine durchscheinende Masse um die Mineralpartikel herum. Das Schleifen erfolgt nunmehr in gleicher Weise wie bei der Herstellung der Gesteinsdünnschliffe. Die die Dünnschliffe umhüllende Sorelzementmasse ist u. d. M. durchscheinend, farblos und isotrop. Ihre Lichtbrechung ist ein wenig kleiner als die des Kanadabalsams, d. h. etwa 1,535 bis 1,534. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme ließ keine Interferenzlinien erkennen, so daß die Masse amorph sein muß. Mehrere Dünnschliffe, die im Februar 1933 im mineralogischen Museum in Oslo angefertigt wurden, haben sich bisher, also während der Zeit von 8 Monaten, nicht verändert.

Schließlich sei noch bemerkt, daß sich die beschriebene Methode auch sehr gut für die Herstellung mikroskopischer Dünnschliffe von vielen anderen Substanzen, die in Pulverform oder in Körnchen vorliegen, eignet. Sie ist auch zur Herstellung von Schneiderhöhn-Präparaten mit gutem Erfolg anzuwenden.

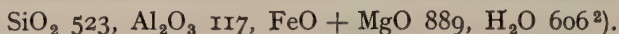
Mineralogisches Museum Oslo, Dezember 1933.

Über den Asbest vom Klettigshammer bei Wurzbach i. Thür.

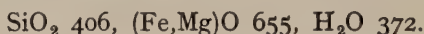
Von Hermann Jung, Jena.

Bisher wurde angenommen, daß es sich bei dem Asbestvorkommen vom Klettigshammer um Serpentinasbest handelt. Von den vorliegenden Analysen¹⁾ bezieht sich die eine (Analyse Nr. 26 bei Dammer-Tietze) auf kurzfasrigen Asbest, die andere (Nr. 27) auf die sog. Asbesterde. Auffallend ist bei beiden Analysen der hohe Tonerdegehalt, wie er sonst nur bei den Orthochloriten zu finden ist.

Rechnet man daher die Analyse von dem aus kurzen Kristallfasern bestehenden Asbest auf Serpentin- und Amesitmoleküle um, dann ergeben sich interessante Zahlenwerte. Die Molekularzahlen sind:



Aus der Tonerdezahl berechnen sich zunächst 702 Moleküle $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{-Al}_2\text{SiO}_9$. Als Rest bleiben:



Dieser Rest läßt sich nicht glatt auf $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ verrechnen. Geht man von $\text{H}_2\text{O 372}$ aus, also dem kleinsten der vorhandenen Molekularwerte, so erhält man 1302 Moleküle $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$.

Das Verhältnis wäre dann: $\text{Sp}_{1,85} \text{ At}_1$, während das bisher bekannte maximale Verhältnis $\text{Sp}_{1,5} \text{ At}_1$ ist.

Zur Klarlegung der Verhältnisse erwies sich eine neue Analyse als notwendig. Es wurde zunächst das von mir gesammelte Material untersucht. Bereits die ersten Analysenergebnisse ließen erkennen, daß es sich nicht um Serpentinasbest handeln konnte. Auch das bei früheren Exkursionen gesammelte Material erwies sich nicht als Serpentinasbest.

Die neuen Analysenwerte, die sich auf verhältnismäßig langfasrigen Asbest beziehen, sind folgende:

¹⁾ B. Dammer und O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien, 2. Bd., S. 247. Dort nähere Angaben über die geologischen und petrographischen Verhältnisse.

²⁾ Um mit ganzen Zahlen zu arbeiten, sind alle Molekularzahlen mit 1000 multipliziert.

	Gew.-%	Mol.- Zahlen
SiO ₂	54,97	916
Al ₂ O ₃	0,90	9
Fe ₂ O ₃	1,09	7
FeO	6,99	97
MnO	0,55	8
MgO	18,88	472
CaO	14,44	258
H ₂ O ⁺	2,58	143
H ₂ O ⁻	0,00	—
	100,40	

Nach den Analysendaten muß es sich um Hornblendeasbest handeln. Neuerdings wird dem Tremolit die Formel $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ zugeschrieben, wobei das Verhältnis $\text{CaO}:\text{MgO} = 2:5$ ist. Im vorliegenden Fall ist das Verhältnis 2:4,47. Berechnet man das Molekül $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, dann wird das Verhältnis wesentlich günstiger: 2:4,63. Über die Verrechnung des Fe_2O_3 kann man nichts Sicheres aussagen, da es aus FeO durch Oxydation hervorgegangen sein kann. Bei Vorhandensein des Moleküls $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{SiO}_6$ wird das Verhältnis $\text{CaO}:\text{MgO}$ noch günstiger, nämlich 2:4,77. Berechnet man damit die Formel $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$, so ergibt sich ein Überschuß von etwa 0,4% Wasser; dieses könnte als hygroskopisches Wasser angesehen werden, wenn auch trotz mehrstündigen Erhitzens bei 110° kein Gewichtsverlust nachzuweisen war.

Geht man bei der Berechnung der Tremolitformel von 242 CaO-Molekülen aus, dann werden benötigt: 968 SiO₂- und 605 (Mg, Fe)O-Moleküle. Vorhanden sind aber nur 900 SiO₂ und 577 (Fe,Mg)O. Die beim SiO₂ fehlenden Moleküle würden einen Fehler von <—7% bedeuten.

Das Verhältnis (Fe, Mg)O:SiO₂ müßte theoretisch 5:8 sein, in diesem Falle ist es 5:7,8.

Wenn nun auch die vorliegende neue Analyse sich nur annähernd auf die Tremolitformel bringen läßt, so steht dennoch die Zugehörigkeit des Minerals zur Hornblendegruppe außer allem Zweifel¹⁾. Die Werte für SiO₂, CaO und H₂O sind gegenüber Serpentin zu stark abweichend.

¹⁾ Die Bestimmung des spez. Gewichts mit Thouletscher Lösung ergab, daß dieser Wert größer als 2,935 ist. Bei 3,04 schwebten nur noch einige Fasern. Der Brechungsexponent // der Faserung liegt bei 1,61. Als Auslöschungsschiefe wurde etwa 10° gefunden.

Zum Vergleich sind nachstehend die Molekularzahlen zweier Hornblenden zusammengestellt.

1. Hornblende von Durbach (Hintze, Handb. Min., 2. Bd., 1897, S. 1233.
2. Hornblende von Buckingham (ebenda S. 1242).

	I.	2.		I.	2.
SiO ₂	915	900	CaO	216	224
Al ₂ O ₃	15	5	Na ₂ O	6	—
Fe ₂ O ₃	32	6	K ₂ O	4	—
FeO	104	153	H ₂ O	151	142
MnO	—	31			
MgO	400	406			

Setzt man nun auch die alte Analyse als richtig voraus, so tritt am Klettigshammer neben Hornblendeasbest auch Serpentinasbest auf, wenn man wegen des hohen Tonerdegehalts dieses Material überhaupt als Serpentin bezeichnen will.

Hinsichtlich der Mengenverhältnisse liegt vielleicht ein Hinweis in der Analyse der sog. Asbesterde vor (Analyse Nr. 27 bei Dammer-Tietze). Aus deren Molekularzahlen berechnet sich ein Gemenge von Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ und Serpentinasbest im Verhältnis 4:1.

Jedenfalls sind zur Klärung dieser Fragen noch weitere Untersuchungen notwendig. Auch über die anderen Asbestvorkommen Ostthüringens liegen bisher keine genauen Untersuchungen vor.

Jena, Mineralogisches Institut der Landesuniversität,
im Januar 1934.

Über eine Erzlagerstätte am Hirschberge bei Ohorn im Kontakthofe des Lausitzer Granitmassives.

Von **Waldemar Portmann**, Hannover.

Mit 4 Abbildungen im Text.

Einleitung.

Im Sommer 1912 wurde von Beger [2] auf dem Hirschberge bei Ohorn auf Sekt. Pulsnitz der geologischen Spezialkarte des Kgr. Sachsen eine kleine Erzlagerstätte gefunden. Es handelt sich bei dem Vorkommen um einen in das Sedimentdach der Lausitzer Granit-intrusion hineingreifenden Abzugskamin für die aus der kristallisierenden Schmelze freiwerdenden leichtflüchtigen Bestandteile. Er ist ausgefüllt von einer bunten Mineralgesellschaft, die teils der magmatischen Phase angehört (Granitgang), teils der pneumatolytischen (Zinnstein führender Greisen), teils der hydrothermalen Abfolge (Kiese, Karbonate). Es finden sich also in räumlichem Nebeneinander die Bildungen eines zeitlichen Nacheinander. Dazu treten, das Bild weiter komplizierend, noch Produkte der Verwitterung.

Nach einer vorläufigen Mitteilung [2] folgte eine eingehende Beschreibung und mikroskopische Untersuchung des gesamten, auch hinsichtlich des Nebengesteins überaus interessanten Komplexes [3]. Leider fehlte aber bislang eine mikroskopische Untersuchung der Erze im auffallenden Licht. Wie mir Herr Prof. Beger mitteilte, empfahl ihm seiner Zeit Geheimrat Rinne, weitblickend und umsichtig, die Erze mit dem im Leipziger Institute bereits vorhandenen Metallmikroskop zu untersuchen. Indessen erlaubten die Zeitumstände es nicht, eine damals so besonders umfangreiche Arbeit in Angriff zu nehmen, und schließlich zerstörte der Kriegsausbruch alle Pläne.

Um nun unsere Kenntnis von dieser interessanten Lagerstätte zu ergänzen, habe ich es übernommen, die Erzausscheidungen einer genauen Bearbeitung zu unterziehen.

Herrn Prof. Beger bin ich zu Dank verpflichtet, da er mir die Anregung zu nachfolgender Arbeit gab und mir das Erzmaterial zugänglich machte, sowie meine Arbeit förderte. Dank gebührt auch dem Sächs. Geol. Landesamt und dem Mineralogischen Institut der Universität Leipzig für die freundliche leihweise Überlassung des Materials.

Von dem damals gesammelten Erzmaterial war leider nur noch ein kleiner Teil vorhanden.

Indem ich auf die oben erwähnte Arbeit [3] verweise, genügt es, mich im folgenden Abschnitt nur mit den notwendigen Ergänzungen zu befassen, die die erzmikroskopische Untersuchung zu machen gestattet.

Die Erze der Lagerstätte.

Das bezeichnendste Erz der pneumatolytischen Phase ist der Zinnstein. Er gibt der Lagerstätte das Gepräge, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß er bislang von keinem anderen Orte der Lausitz bekannt geworden ist. Auch hier finden wir ihn nur in Form kleiner Körnchen im Greisen verteilt. Nicht selten erreichen die Körner eine Größe von $100 \times 250 \mu$. Da er von Beger [3] eingehend beschrieben wurde, im auffallenden Lichte aber keine Besonderheiten zeigt, braucht nicht weiter auf ihn eingegangen zu werden.

Als zweites pneumatolytisches Erz ist Wolframit zu nennen. Lange nach der Veröffentlichung der Arbeit über den Hirschberg wurden, wie mir Herr Prof. Beger mitteilte, im Jahre 1920 von ihm einige kleine Wolframitkriställchen gefunden. Sie waren kaum mehr als 2 mm groß, sehr gedrunken, fast isometrisch, da die Dicke nach a den anderen Dimensionen nicht viel nachgab. Als charakteristische Kennzeichen traten zu dem Flächenreichtum und der Riefung der Prismenzone: tiefschwarze Farbe, sehr dunkel rötlichbrauner Strich. Zum Überfluß wurde eine Bestätigung durch die Lötrohrprobe herbeigeführt. Somit kann die Existenz dieses sonst in Zinnsteinlagerstätten häufigen Erzes als gesichert angesehen werden; aber es kommt nur ganz vereinzelt vor und ist mithin viel spärlicher als der Zinnstein.

In den Anschliffen von Grauwackenhornfels sieht man kleine rundliche hellgraue Körner, die meist blutrote Innenreflexe zeigen. Es ist Eisenglanz, der nur in geringer Menge vorkommt. Auch er muß als sehr frühe Bildung betrachtet werden.

In die pneumatolytische Phase gehören endlich spärliche Arsenskiesausscheidungen, die ich im Phlogopitgreisen beobachten konnte. Sie dürften in ihrer Seltenheit dem Wolframit gleichzusetzen sein.

Hingegen sehr reichlich vorhanden ist Magnetkies. Er muß wohl schon teilweise zu den hydrothermalen Bildungen gezählt werden, und zwar bildete er sich wahrscheinlich bei recht hohen Temperaturen. Der Grauwackenhornfels, besonders aber von Kiesmasse eingeschlossene Grauwackenscherben, sind mit Magnetkies äußerst stark imprägniert. Zahlreich kann man die kleinen allotriomorphen Flitter von Magnetkies beobachten, die sich vermutlich in einem recht frühen Bildungsstadium ausgeschieden haben. Im Phlogopitgreisen sind feine Magnetkiesplättchen im Glimmer parallel den Spaltflächen eingelagert.

Neben diesen Imprägnationen und orientierten Einlagerungen treten kompakte Massen Magnetkies auf, meist körnige Aggregate, die Spuren von Kataklase aufweisen, aber keine deformierten Kristalle erkennen lassen.

Neben dem Magnetkies ist der Reichtum an Pyrit in der Lagerstätte sehr auffällig. Er bildet meist zusammenhängende körnige Massen oder auch kleine Knollen im Magnetkies. Mitunter kann man idiomorphe Begrenzung fest-

stellen. Meist ist die Form allotriomorph mit teilweise zerfranter Umrandung. Erwähnenswert erscheint die in einigen Partien fahle weißliche Farbe des Pyrites.

Sehr verbreitet ist ein Sulfid, das den Magnetkies mehr oder weniger stark verdrängt. Seinem Vorkommen und seiner Erscheinungsform nach entspricht es dem, was in der Literatur unter der Bezeichnung „birds-eye“-Bildung oder auch „Vogeleistruktur“ erwähnt wird. Das Sulfid findet sich auf Rissen, wo es zu sog. „birds-eye“-Gebilden erweitert auftritt; außerdem umgibt es die Pyritknollen im Magnetkies als nierenförmige Kruste oder es ist als kompakte Masse ovaler Gebilde vorhanden. Hier zeigen sich im Anschliff



Abb. 1. Verdrängung von Magnetkies durch neugebildetes Sulfid. In der Mitte Magnetkies (hellgrau, glatt), der von feinen rhythmischen Fällungen eines neugebildeten Sulfides (hellgrau) umgeben ist. Auf der rechten und linken Bildseite sieht man kompakteres Sulfid (hellgrau), das durch Eisenkarbonat verdrängt wird.

Vergr. 1 : 28.

die Formen rhythmischer Fällungen bis zu äußerster Zartheit, wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich ist. Die Fällungsstruktur findet man überall wieder, so daß eigentlich kein Zweifel darüber bestehen kann, daß das verdrängende Sulfid das Gelstadium durchgemacht hat. Jetzt haben wir zweifellos wieder ein kristallines Sulfid vor uns.

Die optischen Eigenschaften im auffallenden Licht sind die folgenden: Das Reflexionsvermögen ist hoch, aber es erscheint niedriger als das vom Magnetkies und Pyrit. Die Farbe ist bräunlichgelb.

Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols konnte ich nicht beobachten. Das Sulfid ist demnach isotrop oder sehr feinkristallin.

Es besitzt wechselnde Härte (Schleifhärte). Als Ritzhärte konnte ich an einer Stelle 6 bestimmen.

Nach Schneiderhöhn-Ramdohr [12] soll es sich bei derartigen Bildungen wahrscheinlich um einen Pyrit mit ursprünglich adsorptiv beigemengtem FeS oder zum Teil noch gelförmigen Melnikowit handeln. Unter welchen Bedingungen fand die Entstehung statt? War es die Wirkung hydrothermalen Lösungen oder war es der

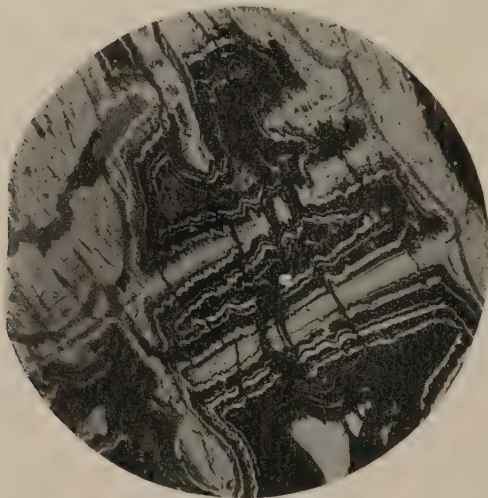


Abb. 2. Verdrängung von Magnetkies durch neugebildetes Sulfid. Das Sulfid (hellgrau) zeigt feinste rhythmische Fällungsstrukturen, die in kompakteres Sulfid übergehen. Unten rechts ist noch ein Rest Magnetkies (grauweiß) vorhanden. Auf der linken und rechten Bildseite sieht man bandförmige Verdrängung des Sulfides durch Eisenkarbonat (dunkelgrau). Vergr. 1 : 28.

Einfluß der Verwitterung nahe der Erdoberfläche? Nach den Angaben von Schneiderhöhn-Ramdohr sind die „birds-eye“-Bildungen eine sehr verbreitete Erscheinung. Besonders in Stücken nahe der Oberfläche sollen sie beobachtet werden. Ahlfeld [1] erwähnt aus den bolivianischen Anden die gleichen Bildungen. Er konnte beobachten, daß der Magnetkies der Lagerstätten in dem Gebiet von Llallagua mit warmem Klima massenhaft die „birds-eye“-Bildungen bis in größere Tiefe aufweist, während sie in den niederschlagsreichen, stark erodierten Gletschergebieten des Nordens gänzlich fehlen, so daß der Einfluß der Verwitterung recht erheblich zu sein scheint. Auch Ramdohr [11] beschreibt solche „birds-eye“-

Gebilde im Magnetkies der Eisenerzlager des Oberharzer Diabaszug. Das bisher nicht bestimmte Sulfid stellt nur ein Zwischenstadium dar und geht dort im Inneren in Markasit über. Ramdohr schreibt diese Neubildungen der Oberflächenverwitterung unter dem Einfluß stark saurer Lösungen zu. Wie aus der Literatur ersichtlich, zeigt der Magnetkies der verschiedenartigsten Lagerstätten solche Umbildungserscheinungen, so daß wahrscheinlich die Verwitterung wirksam war. Zwar müssen besondere Bedingungen geherrscht haben, denn gewöhnlich bilden sich bei Verwitterungsvorgängen nahe der Oberfläche Oxyde und Hydroxyde.

Im vorliegenden Fall wird es sich aber nicht um eine Verwitterungserscheinung handeln, sondern es ist viel wahrscheinlicher, daß hydrothermale Lösungen diese Neubildungen verursacht haben. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen. Das Sulfid wird von vielen Rissen und Scherflächen durchsetzt, die durch Karbonat, meist FeCO_3 verheilt sind. Ja der Eisenspat tritt sogar verdrängend auf, so daß die Sulfidstücke im Eisenspat schwimmen. Das Eisenkarbonat ist jünger als die Sulfidneubildung. Wie die Beobachtungen zeigen, ist die Sulfidneubildung nicht allein auf den Magnetkies beschränkt, auch der Pyrit, namentlich die Pyritknollen im Magnetkies, zeigten im Innern ähnliche Neubildungen. Jedoch zeigt das Sulfid, das im Pyrit entstand, nicht die feinen rhythmischen Fällungsstrukturen wie im Magnetkies. Das Auftreten von Sulfidneubildungen im Magnetkies als auch im Pyrit sowie die nachträgliche Durchsetzung und Verdrängung durch Eisenspat lassen die hydrothermale Entstehung im vorliegenden Fall als einzig möglich erscheinen.

In meinen Anschliffen konnte ich etwas Kupferkies feststellen, der den Magnetkies teilweise verdrängt. Leider fehlen kompakte Stücke Kupferkies. Nach den mündlich bestätigten Angaben von Beger [3] ist er in der Lagerstätte in beträchtlicher Menge vorhanden gewesen, sogar reichlicher als Pyrit.

Brauneisenerz finden wir als Umwandlungsprodukt vor allem von Eisenspat, aber selbstverständlich auch von Eisensulfiden. Die Eisenspatkörner werden von den Rändern her in Brauneisen umgewandelt.

In dem pulverigen Brauneisen, das den Erzstücken anhaftet, konnte ich kleine Flitter von Rubinglimmer feststellen.

Eisenspat ist meist das Erz der karbonatischen Phase. Er heilt hier teilweise die Risse und Hohlräume in den Sulfidmassen aus, ja er verdrängt sogar die Sulfide. Dann kann man beobachten, wie Kalkspat durch Eisenkarbonat verdrängt wurde. Vielfach erfolgte die Verdrängung nur auf Spaltrissen. Bei der später stattfindenden

Verwitterung wurde der Kalkspat zuerst weggelöst, das Eisenkarbonat verwitterte größtenteils zu Brauneisen und so finden wir heute feine rhomboedrisch angeordnete Lamellensysteme von Spateisen und Brauneisen aus der Gangmasse hervorragen. Dieser feinen Durchsetzung von Kalkspat mit Eisenspat längs den Spaltflächen ist es zuzuschreiben, daß Beger [3] den Kalkspat größtenteils für Eisenspat hielt, da alle Stücke stark auf die Eisenreaktion ansprachen.

Kalkspat ist in großer Menge vorhanden und bildet mit dem Quarz die Gangart der Lagerstätte.

In den Anschliffen mit Brauneisen kann man hin und wieder allotriomorphe Körnchen und Flitter von gediegen Gold bemerken. An einem Handstück ist das Gold sogar mit unbewaffnetem Auge zu erkennen. Vermutlich war das Gold ursprünglich im Pyrit als sog. Schwarzgold, d. h. mikroskopisch nicht sichtbar, vorhanden und wurde erst bei der Verwitterung frei, so daß wir es jetzt in den verwitterten Teilen der Lagerstätte als Freigold beobachten können. Hüttenhain [8] beschreibt von den Siegerländer Eisenspatgängen eine analoge Erscheinung. Der goldhaltige Pyrit unterlag dort z. T. der Umbildung in Eisenglanz, wobei das freiwerdende Gold als Freigold auf dem Eisenglanz abgesetzt wurde.

Um nun zu prüfen, ob der Pyrit tatsächlich goldhaltig ist, bediente ich mich der einfachen und sinnvollen Methode von Bürg [4], indem ich die Oberfläche eines Pyritanschliffes in der Gebläseflamme abröstete. Bei der nachfolgenden mikroskopischen Untersuchung mit einer Fluorit-Ölimmersion (Eigenvergrößerung 60fach, num. Apertur 0,95) zeigte sich, daß das im Pyrit verborgene Gold sich zu Tröpfchen und Flitterchen gesammelt hatte, die man nur sehr vereinzelt auf der Schlifffläche beobachten konnte. Hiermit ist zunächst der Beweis der Goldhaltigkeit des Pyrites erbracht.

Neben dieser bloßen Feststellung erschien es von Interesse, den Goldgehalt quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck bediente ich mich der spektrographischen Methode. Es stand mir der Zeißsche Quarzspektrograph für Chemiker (Plattenformat 13 × 18) zur Verfügung.

Die Arbeitsweise zur Bestimmung des Edelmetallgehaltes war folgende. Die zu untersuchenden Proben wurden zunächst nach der mikrodokimastischen Methode verarbeitet. Ich gab der Schmelze eine Zusammensetzung, wie sie sich nach Lunde [9, 10] und V. M. Goldschmidt [7] für eisenreiche Erze bewährt hatte. Herrn Prof. Geilmann bin ich für Rat und Tat zu Dank verpflichtet. Außer eingehender Belehrung übernahm er freundlichst das Sieden der Proben im Muffelofen.

Der Methode von Prof. Geilmann [6] entsprechend setzte ich dem Bleiregulus vorm Abtreiben 20 mg reines Silber zu und erhielt

zum Schluß ein kleines Silberkorn mit dem gesuchten Gold. Aus dem ausgewalzten Silber wurden Elektroden geschnitten und im Funken z. T. verdampft.

Für die Edelmetallbestimmung wurde je Probe 1 g Pyrit verarbeitet. Es zeigte sich, daß das Gold, das im Pyrit u. d. M. zwar nur sehr spärlich sichtbar gemacht werden konnte, spektroskopisch mit dieser Methode bei einer Einwaage von 1 g Erz nicht mehr zu erfassen war. Die empfindlichste Linie $\lambda = 2427,96 \text{ \AA}$ konnte in der Legierung noch festgestellt werden; da sie aber auch im Blindaufschluß erscheint, ist ihr kein Wert beizumessen. Die Linie 2675,95 konnte in der Eichmischung bis zur Verdünnung 0,001% Au bezogen auf die Legierung festgestellt werden. Sie erscheint jedoch in dem Spektrum vom Pyrit nicht. Die Konzentration liegt daher unter 0,2 g Au pro Tonne Erz.

Dies Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen am Anschliff überein. Ich habe 110 Gesichtsfelder mit einer Gesamtfläche von 4 qmm nach Goldklümpchen abgesucht und letztere ausgemessen und ihr Gewicht berechnet. Es zeigte sich, daß weniger Gold auf der Schlifffläche vorhanden war, als der Empfindlichkeitsgrenze entsprechen würde. Zwar sind solche Schätzungen und Berechnungen mit Fehlern behaftet, doch werden sie einen ungefähren Anhaltspunkt bieten.

Altersfolge der pneumatolytischen Bildungen.

Es ist wünschenswert, in diesem Zusammenhang die Frage nach der Ausscheidungsfolge der Mineralien aufzurollen.

Cissarz [5] schreibt, daß leider Angaben über die Altersfolge in der Arbeit von Beger [3] allgemein fehlen. Dies ist richtig, aber in der Natur der Sache begründet. Die Erscheinungen sind viel zu komplex, um ein gesichertes Schema über die Altersfolge aufzustellen. Die Ausscheidungs- und Umbildungsvorgänge greifen stark ineinander, so daß allergrößte Vorsicht geboten ist, einen Altersunterschied zu behaupten.

In einigen Fällen ist es möglich zu erkennen, welches von zwei aneinandergrenzenden Mineralien das jüngere ist. Ich habe daher statistisch festzustellen versucht, in wieviel Prozent der Beobachtungen ein Altersnachweis glückt.

Ich gebe in folgender Tabelle meine Beobachtungen für den Greisen im Hornfels wieder.

Die Tabelle zeigt, in wie wenig Fällen eine Altersbestimmung möglich ist. Man kann hiernach eine Reihe der „Ausscheidungsfolge“,

	Zahl der Beobachtungen	Zahl der entscheidbaren Fälle	%
Quarz jünger als Glimmer	140	29	21
„ „ „ Feldspat	17	5	30
„ „ „ sulf. Erz	41	4	10
Glimmer „ „ Feldspat	8	2	25
sulf. Erz „ „ Feldspat	15	1	7
„ „ „ Glimmer	66	23	35
„ „ „ Karbonat	16	2	12
Karbonat „ „ Glimmer	10	7	70
„ „ „ sulf. Erz	16	1	6

wenn dieser Ausdruck in solchen Fällen überhaupt zulässig ist, aufstellen:

Feldspat	Glimmer	sulf. Erz	Quarz
		Karbonat	

Weiter konnte ich noch folgende Reihen an besonderen Abarten des Greisen aufstellen. Jedoch ist zu beachten, daß die verschiedenen „Arten“ von Greisen nur Putzen innerhalb des Gesamtkomplexes darstellen [3].

Für den Turmalingreisen:

Glimmer	Feldspat	Quarz	sulf. Erz
	Turmalin		

Für den Phlogopitgreisen:

Phlogopit	Quarz
	Erz

Für den Pegmatit:

Turmalin	Quarz
Feldspat	sulf. Erz

Besonders auffällig ist, wie verschiedene „Arten“ von Greisen sich verschieden verhalten. So ist Quarz in entscheidbaren Fällen im gewöhnlichen Greisen jünger als sulfidisches Erz, im Turmalingreisen älter und im Phlogopitgreisen war kein gegenseitiges Altersverhältnis nachzuweisen. Da aber alle Abarten sich gleichzeitig ausgeschieden haben, so trifft dies auch für die einzelnen Mineralien zu. Von zwei Mineralien ist an einer Stelle das eine jünger, an einer anderen Stelle das andere und dann wieder sind sie gleichalterig.

Diese Feststellung läßt den Schluß zu, daß bei der Pneumatolyse die Ausscheidung der Hauptmasse der Mineralien über einen langen Zeitraum hinweg mehr oder weniger zugleich vor sich geht.

Schwieriger wird es, und noch weniger notwendig ist es, im Hornfels Altersunterschiede zu erkennen. Der Turmalin, der reichlich im

Hornfels zu beobachten ist, neigt einmal zur Ausbildung idiomorpher Kristalle, dann zeigt er allotriomorphe, jedoch rundliche und gedrungene, wenig gelapte Formen. Dieser Habitus der Turmalinkristalle läßt entweder auf eine sehr frühe Ausscheidung schließen, aber viel wahrscheinlicher ist er auf ein besonders starkes Kristallisationsvermögen zurückzuführen, wenn man berücksichtigt, daß der Hornfels sich zur Zeit der Metamorphose und Pneumatolyse wahrscheinlich in einem fast plastischen Zustand befunden hatte. Wir haben bisher noch keine rechte Vorstellung von der Beschaffenheit des Gesteins während der Metamorphose. Die hohe Temperatur und der nicht unerhebliche Druck zur Zeit der Metamorphose, sowie die Durchtränkung mit Wasser, das aus dem Magma stammt, lassen es berechtigt erscheinen, einen plastischen Zustand des Hornfelses anzunehmen.

Vor allem die Struktur der Hornfelse, die Verwischung ursprünglicher Textur, das linsenförmige Verquetschen von Granit-injektionen sprechen für zeitweilig plastischen Zustand.

Noch ungeklärt ist die Frage, ob der Chlorit eine pneumatolytische oder hydrothermale Bildung darstellt. Der am Hirschberg vorkommende farblose, dem Leuchtenbergit nahestehende Chlorit wurde von Beger [3] als pneumatolytische Ausscheidung gedeutet, während Cissarz [5] ihn zu den hydrothermalen Absätzen zählt, zwar ohne die Gesteine zu kennen.

Bei der neuerlichen Bearbeitung zeigte sich, daß der Chlorit z. T. in der pneumatolytischen, z. T. auch in der hydrothermalen Phase entstanden ist. Abb. 3 gibt einen Fall wieder, wo Glimmer und Chlorit derart parallel und innig verwachsen sind, wie es nur bei gleichzeitiger Ausscheidung möglich sein kann. Der Chlorit zerfällt in mehrere getrennte Kristalle, die untereinander verschieden auslöschen, aber deren Hauptauslöschungsrichtung mit der vom Glimmer übereinstimmt. Da die Glimmerbildung in die pneumatolytische Phase fällt, ist auch die Entstehung des Chlorits dorthin zu stellen.

Indessen konnte ich Fälle beobachten, wo der Chlorit wahrscheinlich als hydrothermale Bildung bezeichnet werden kann. Eine Grauwackenscherbe schwimmt in einer Pyritmasse. An den Salbändern zwischen Hornfels und Pyrit treten unregelmäßig gestaltete bis linsenförmige Chloritkörper auf, die sich an einigen Stellen auch



Abb. 3. Innige und parallele Verwachsung von Glimmer (Gl) und Chlorit (Ch), die auf gleichzeitige Ausscheidung hindeutet. Vergr. 1 : 50.

in den Pyrit fortsetzen. Während die Chloritkörper gegen den Hornfels eine glatte Grenzfläche aufweisen, sind sie mit dem Pyrit teilweise stark verzahnt. Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß hier der Pyrit den Chlorit korrodierte und verdrängte. Der Chlorit stellt auch hier eine ziemlich frühe Bildung dar; jedenfalls hat er sich vor der Pyritausscheidung an der Hornfelsscherbe abgesetzt (Abb. 4).

Faßt man den Pyrit als Erz der hydrothermalen Abfolge auf, schließt man also pneumatolytische Entstehung aus, was aber noch nicht bewiesen ist, so kann auch der Chlorit in diesen Bildungsbereich gehören.

Treffen vorstehende Voraussetzungen zu, so kommt dem Chlorit ein großer Bildungsbereich von der pneumatolytischen in die hydrothermale Phase zu.

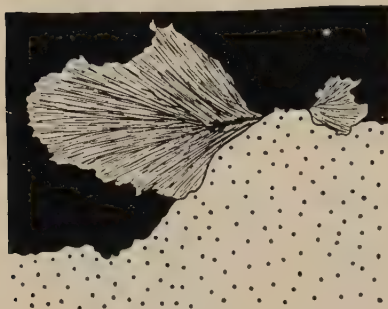


Abb. 4. Verdrängung von Chlorit durch Pyrit. Gestrichelt: Chlorit; punktiert: Hornfels; schwarz: Pyrit. Die Grenze Chlorit gegen Hornfels ist glatt, von Chlorit gegen Pyrit stark verzahnt.

Vergr. 1 : 55.

Zusammenfassung.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde eine eingehende Beschreibung des Erzinhaltcs der Lagerstätte gegeben. Gold konnte im Pyrit sichtbar gemacht werden. Sulfidneubildungen im Magnetkies, sog. „birds-eye“-Bildungen, die in der Literatur häufig erwähnt werden, sind reichlich vorhanden und zeigen feine rhythmische Fällungsstrukturen. In dieser Lagerstätte handelt es sich nicht um Bildungen aus dem Verwitterungszyklus, sondern um Produkte hydrothermalen Lösungen.

Im zweiten Abschnitt wird die Frage nach der Altersfolge der Mineralien in den pneumatolytisch-hydrothermalen Bildungen erörtert und das Altersverhältnis statistisch zu erfassen gesucht. Die Entscheidungen sind den verwickelten Bildungsbedingungen entsprechend mit großen Unsicherheiten behaftet. Augenscheinlich erfolgte die Ausscheidung der Hauptmasse der Mineralien während eines längeren Zeitraumes mehr oder weniger gleichzeitig. Mindestens ein Teil des Chlorits wurde als pneumatolytische Bildung erkannt.

Im zweiten Abschnitt wird die Frage nach der Altersfolge der Mineralien in den pneumatolytisch-hydrothermalen Bildungen erörtert und das Altersverhältnis statistisch zu erfassen gesucht. Die Entscheidungen sind den verwickelten Bildungsbedingungen entsprechend mit großen Unsicherheiten behaftet. Augenscheinlich erfolgte die Ausscheidung der Hauptmasse der Mineralien während eines längeren Zeitraumes mehr oder weniger gleichzeitig. Mindestens ein Teil des Chlorits wurde als pneumatolytische Bildung erkannt.

Literaturverzeichnis

1. Ahlfeld, Die Erzlagerstätten in der tertiären Magmaprovinz der bolivianischen Zentralanden. Neues Jahrb. f. Min. A. Beil. Bd. 65, 1932.
2. Beger, P. J., Spuren postvulkanischer Prozesse im Kontakthofe des Lausitzer Granitmassives. Zentralbl. f. Min. S. 108, 1914.
3. —, Zinnerzpnematolyse und verwandte Erscheinungen im Kontakthofe des Lausitzer Granits. Neues Jahrb. f. Min. 2, 145, 1914.
4. Bürg, G. H., Die Sichtbarmachung des feinverteilten Goldes in goldhöffigen Erzen und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Metall u. Erz 1930.

5. Cissarz, Übergangslagerstätten innerhalb der intrusiv magmatischen Abfolge. Zinn-Wolfram und Molybdänformationen. Neues Jahrb. f. Min. Abt. A, Beil. Bd. 56 1928.
 6. Geilmann, W., Spektralanalytischer Nachweis von Gold und Platin in Mineralien. Mitt. d. Hannov. Hochschulgemeinschaft H. 12, S. 96, 1930.
 7. Goldschmidt, V. M. und Peters, C., Zur Geochemie der Edelmetalle. Nachr. v. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., 1932.
 8. Hüttenhain, Die Elemente Gold und Wismuth als Gangkomponenten der Siegerländer Spateisensteingänge. Mineral. u. Petrogr. Mitteil. 42, 285.
 9. Lunde, G., Über das Vorkommen des Platins in norwegischen Gesteinen und Mineralien. Beitrag zur Geochemie der Platinmetalle. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 161, 1, 1927.
 10. Lunde, G. und Johnson, M., Vorkommen und Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 172, 167, 1928.
 11. Ramdohr, Die Eisenerze des Oberharzer „Osterröder“ Diabasuges und ihr Verhalten im Bereich des Brockenkontaktes. Neues Jahrb. f. Min. Abt. A Beil. Bd. 55, 1927.
 12. Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie. Bd. 1. Berlin 1931.
-

Der Bleigehalt der Norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen

Von **Hans-Joachim Born.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen im März 1934.)

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung. II. Untersuchung der Einlagerung von Blei in die Salze. A. Prüfung der Einlagerung von Blei bei der künstlichen Herstellung der Salze. B. Untersuchung des Bleigehalts der natürlichen Vorkommen. III. Deutung des Heliumgehalts der Salze. IV. Beitrag zur Erörterung der Salzverfärbung durch Versuche mit Salzen wechselnden Bleigehalts.

I. Einleitung.

Für die geochemische Verteilung der Elemente in den Mineralien der Erdkruste war neben dem spez. Gewicht der Substanzen und ihrem chemischen Charakter auch ihre Kristallisationsfähigkeit maßgebend, vor allem die Fähigkeit, einander in gewissen Kristallgittern zu vertreten, d. h. Mischkristalle zu bilden. Die mannigfachen Erscheinungen und Bedingungen isomorpher Mischbarkeit sind von V. M. Goldschmidt¹⁾ zusammenfassend gedeutet worden.

Neben der normalen Mischkristallbildung kennt man nun aber noch sog. anomale Mischkristalle, die in letzter Zeit vor allem von Spangenberg und von Neuhaus²⁾ in dieser Zeitschrift beschrieben wurden. Auch O. Hahn³⁾ stieß bei dem Studium des Verhaltens kleiner Substanzmengen beim Auskristallisieren makroskopischer Mengen auf Fälle anomaler Mischkristallbildung. Ein Beispiel dafür sind die Systeme Natrium-Blei-Chlorid und Kalium-Blei-Chlorid, die in einer Untersuchung von H. Käding⁴⁾ genauer beschrieben sind.

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, C.

²⁾ K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 437, 1930; A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 554, 1930.

³⁾ O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Zeitschr. f. Kristallographie (A) 87, 387, 1934.

⁴⁾ H. Käding, Zeitschr. phys. Ch. (A) 162, 174, 1932.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß auch diese anomale Mischkristallbildung zu gewissen geochemischen Folgerungen führt. Die Salzlager der Norddeutschen Tiefebene, die Natrium- und Kaliumchlorid als Hauptminerale enthalten, sind beim Eindunsten des Zechsteinmeeres entstanden. Wenn das Zechsteinmeer Blei enthielt, so muß für die Verteilung dieses Elementes in den auskristallisierten Salzschieben die Mischkristallbildung Natrium-Blei-Chlorid, Kalium-Blei-Chlorid von ausschlaggebender Bedeutung gewesen sein. Nun wurde bei einer qualitativen Voruntersuchung einiger natürlicher Steinsalzvorkommen tatsächlich Blei gefunden, und zwar in einer Konzentration von einigen Zehnteln Milligramm pro Kilogramm Salz. Eine eingehendere Untersuchung des Bleigehalts der Salze schien daher wichtig und wird im folgenden beschrieben. Dabei konnten neue Anhaltspunkte gewonnen werden für die Lösung mehrerer Fragen: Der Frage nach dem Ursprung des Heliumgehalts der Abraumalze und der Frage nach der Entstehung des verfarbten Steinsalzes. Aus der Deutung des Heliumgehalts ergaben sich Hinweise auf ein Vorkommen von Radium in Grund- und Quellwässern der Norddeutschen Tiefebene.

II. Untersuchung der Einlagerung von Blei in die Salze.

A. Prüfung der Einlagerung von Blei bei der künstlichen Herstellung der Salze (NaCl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4).

Die Bleiuntersuchung wurde in zwei Abschnitten durchgeführt. Zunächst wurde in synthetischen Versuchen, d. h. durch Auskristallisieren aus bleihaltiger Lösung geprüft, ob neben Steinsalz und Syvin auch andere der in Frage stehenden Salze befähigt sind, Blei mischkristallartig einzubauen. Im zweiten Abschnitt wird dann der tatsächliche Bleigehalt einer Reihe natürlicher Vorkommen analytisch bestimmt.

Solche Untersuchungen sind bei sehr geringer Konzentration der einen Komponente deshalb so schwierig, weil eine chemisch-analytische Prüfung der Verteilung der mikroskopischen Komponente zwischen Kristall und Lauge umständlich oder völlig unmöglich ist. Diese Schwierigkeit besteht nicht bei solchen Elementen, von denen man radioaktive Isotope kennt, also auch nicht beim Blei. Die von v. Hevesy und Paneth zuerst benutzte und seither durch häufige Anwendung bekannt gewordene Methode der radioaktiven Indikatoren erlaubt es, mit Mengen zu arbeiten, die weit unter der Wägbareitsgrenze liegen, deren Verteilung aber an ihrer radioaktiven Strahlung leicht erkannt werden kann. Als radioaktiver Indikator

für Blei wurde bei den vorliegenden Versuchen in allen Fällen das Bleiisotop Thorium B benutzt, das entweder in schwach saurer Lösung der Salzlösung zugesetzt wurde oder nach Abdampfen der Säure mit der chlorionenreichen Salzlösung selbst aufgenommen werden konnte. Das Arbeiten mit Thorium B ist besonders bequem, weil hier γ -Strahlen gemessen werden können, die Dimensionen der zu messenden Präparate also wegen des großen Durchdringungsvermögens dieser Strahlen nicht so unbequem klein zu sein brauchen, wie bei der Messung von β -Strahlen.

Die Kristallisation der Salze geschah entweder durch Eindunsten ihrer Lösungen oder, wenn angängig, durch Abkühlen einer gesättigten Lösung. Im einzelnen waren die Kristallisationsbedingungen durch die Forderung festgelegt, sie möglichst den natürlichen Bedingungen anzugleichen, d. h. es war auch darauf zu achten, daß die Kristallisation nicht zu schnell vor sich ging. Adsorptionsvorgänge nämlich könnten durch schnelle Kristallisation begünstigt werden. Im allgemeinen spielen sie, wie die folgenden Ergebnisse zeigen (vgl. z. B. Tab. 3), in den untersuchten Fällen nur eine geringfügige Rolle.

Wir kommen nun zu der Besprechung der einzelnen Salze.

Natriumchlorid, Kaliumchlorid.

Für Natriumchlorid und Kaliumchlorid ist der mischkristallartige Einbau von Blei in der Untersuchung von Käding¹⁾ zwar gezeigt worden, doch blieb zu prüfen, ob die festgestellten hohen Anreicherungs-faktoren für die Verteilung zwischen Kristall und Lösung auch bestehen blieben bei der Kristallisation aus Lösungen, die einen großen Überschuß an Chlorionen enthielten. Das mußte deshalb geschehen, weil das im Carnallit gefundene Steinsalz aus derartigen Lösungen auskristallisiert ist. Zu diesem Zweck wurden den Lösungen steigende Mengen leichtlöslicher Chloride zugesetzt. Gleichzeitig mußte natürlich die Natrium- bzw. Kaliumchlorideinwaage vermindert werden. Dabei zeigte sich dann, daß der Faktor mit dem Ansteigen der Chlorionenkonzentration zwar sinkt, doch ließ sich feststellen, daß beim Auskristallisieren aus 8-normaler Chloridlösung das Abscheidungsverhältnis Alkalichlorid zu Blei noch 1:8 beträgt. Eine starke Anreicherung bleibt also auch unter diesen Bedingungen bestehen. Das Sinken der Faktoren mit steigender Chloridkonzentration ist vielleicht mit der rasch ansteigenden Löslichkeit des Bleichlorids in Zusammenhang zu bringen.

Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Die Herstellung von Kainit ist nicht ganz einfach. Einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. D'Ans vom Kaliforschungsinstitut

¹⁾ H. Käding, I. c.

verdanken wir eine genaue Angabe der Konzentrationsverhältnisse einer Lösung, aus der beim Verdampfen eines Teils des Wassers Kainit kristallisiert. Man geht z. B. von folgender Mischung aus: 500 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g K_2SO_4 und 50 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden in 350 g Wasser beim Erwärmen eben gelöst. Der Lösung werden 74 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 22,5 g KCl, zusammen in ca. 50 g Wasser gelöst, zugesetzt. Von dieser Lösung werden ~ 120 g Wasser verdampft, der ausfallende Kainit filtriert und mit wenig 92proz. Alkohol möglichst rasch die anhaftende Mutterlauge abgespült, weil der Alkohol dem Kainit sonst Magnesiumchlorid entzieht.

Tabelle 1.

Auskristallisierter Kainit in %	ThB in %	Faktor
30	1,2	0,028
10	0,4	0,036
28	0,8	0,021

Zu Spalte 1 ist zu bemerken, daß sich die angegebenen Prozente Kainit natürlich nur auf die Kainiteinwaagen beziehen. Die Faktoren wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$D = \frac{\text{Bleigehalt der Kristalle} \cdot \text{Salzmenge in der Lauge}}{\text{Kristallmenge} \cdot \text{Bleigehalt der Lauge}} \quad 1)$$

Ihre niedrigen und schwankenden Werte zeigen, daß der Kainit beim Auskristallisieren aus bleihaltiger Lösung nur ganz geringfügige Bleimengen mitnimmt, wahrscheinlich infolge adsorptiver Anlagerung von Bleisulfat.

Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Der Carnallit kristallisiert aus Kaliumchloridlösungen, die einen sehr großen Überschuß von Magnesiumchlorid enthalten. Man erhält gut ausgebildete Kristalle bei langsamem, isothermen Eindunsten solcher Lösungen, ebenso auch beim Abkühlen einer Lösung von z. B. 111 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 9 g KCl in 100 g Wasser auf 0°. Dabei hat man dafür zu sorgen, daß der Carnallit nicht zu rasch auskristallisiert. Bei schneller Kristallisation kann nämlich auch Kaliumchlorid ausfallen, das schon in geringer Menge viel Blei mitnehmen und die Resultate völlig unbrauchbar machen würde.

Der so dargestellte Carnallit wurde filtriert, mit gesättigter Magnesiumchloridlösung die anhaftende Mutterlauge abgespült und

1) Siehe z. B. O. Hahn, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl. XXX, 1930.

dann die Bleiverteilung wie üblich bestimmt. Die Menge des auskristallisierten Salzes ließ sich nicht wie bei den Alkalichloriden und dem Kainit durch Wägung bestimmen, denn das Wegwaschen der anhaftenden Lauge mit Alkohol ist wegen der Löslichkeit des Magnesiumchlorids im Alkohol nicht tunlich. Deshalb wurde das Kalium als Perchlorat bestimmt und das Resultat auf Carnallit berechnet. Auch hierfür ist Voraussetzung, daß kein Kaliumchlorid mit ausgefallen ist.

Ergebnisse:

Tabelle 2.

Kristallisations- temperatur	Auskristallisierter Carnallit in %	ThB in %	Faktor
0°	36,7	1,6	0,03
	42	3,3	0,05
15°	38,4	1,4	0,025
	45	4,7	0,06

Die Faktoren wurden wieder nach der oben angegebenen Gleichung berechnet. Sie zeigen, daß der Carnallit praktisch kein Blei aufnimmt.

Gips und Anhydrit.

Über den Gips lagen Untersuchungen bereits vor. Schon Hahn¹⁾ hat gefunden, daß bei langsamer Auskristallisation das Blei (ThB) in der Lösung bleibt. Selbst ein Überschuß von Sulfationen, wie er ja im Meerwasser vorhanden ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalium- und Magnesiumsulfat, verursacht keine beträchtliche Adsorption. Zur Ergänzung dieses Befundes zeigt Tab. 3 auch noch Ergebnisse von unveröffentlichten Versuchen von Dr. F. Strassmann.

Tabelle 3.

Art der Kristallisation	Gips in %	ThB in %
aus heißer übersättigter Lösung, 10% H_2SO_4 -Überschuß	50	3,8
aus heißer übersättigter Lösung, 10% K_2SO_4 -Überschuß	53,9	2,9
aus heißer übersättigter Lösung, 10% Ca^{++} -Überschuß	57	2,5
aus heißer übersättigter Lösung, 10% Ca^{++} -Überschuß	46,8	2,3

¹⁾ O. Hahn, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2015, 1926.

Die Zahlen zeigen, daß bei weitem die Hauptmenge des Bleis in der Lauge bleibt und nur geringfügige Mengen mit ausgefällt werden.

Über den Anhydrit Resultate zu erlangen war deshalb schwierig, weil die Herstellung des Anhydrits unter Bedingungen, die denen der natürlichen Entstehung gleichen, d. h. also aus hochkonzentrierter Salzlösung, nicht gelang. Schließlich wurde Anhydrit auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Behandeln von Gips mit konzentrierter Salpetersäure. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte für die Anhydritbildung sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4.

	Art der Gips- behandlung	Gewicht des Kristallisations- produktes nach dem Trocknen bei 60° g	Gewicht nach dem Glühen g	Wasser- verlust in %
1	Eindunsten einer mit Gips gesättigten 65%igen HNO ₃	0,2065	0,1935	6,3
2	„	0,1745	0,1635	6,3
3	„	0,1915	0,1823	4,8
4	8 Stunden kochen 65%ige HNO ₃	1,7138	1,6938	1,2
5	20 Stunden kochen . . .	0,682	0,672	1,5
6	„	0,1988	0,1962	1,3

Unter den bei Nr. 1—3 angegebenen Bedingungen kristallisierte allerdings teilweise Halbhydrat, wie der Wassergehalt, der dem theoretischen Wert von 6,2% sehr nahe kommt, zeigt. Unter den extremen Bedingungen von Nr. 4—6 hat dagegen auch das Halbhydrat sich größtenteils in Anhydrit umgewandelt. Das Endprodukt wird zu etwa 75% aus Anhydrit und zu 25% aus Halbhydrat bestanden haben. Bei Nr. 5 und 6 wurde nun die Blei(ThB)-Verteilung zwischen Lösung und Bodenkörper geprüft. Der Bodenkörper war völlig inaktiv. Damit ist gezeigt, daß auch der Anhydrit Blei nicht aufnimmt.

Diskussion der Ergebnisse der synthetischen Versuche.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen, daß lediglich Natriumchlorid und Kaliumchlorid Blei mischkristallartig einzubauen vermögen, die übrigen untersuchten Salze aber nicht. Über die Blei-verteilung bei der primären Bildung der entsprechenden natürlichen Vorkommen ergibt sich also folgendes Bild: der zuerst kristallisierende

Gips nimmt ebenso wie der später auftretende Anhydrit praktisch kein Blei aus der Lösung mit. Das darüber sich lagernde Steinsalz aber sollte bleihaltig sein, und zwar sollte man annehmen, daß bei der starken Anreicherung des Bleis im Steinsalz die Lösung rasch verarmt und die jüngeren Steinsalzschiechten entsprechend weniger Blei enthalten. Kainit und Carnallit wiederum sollten, soweit sie primär entstanden sind, bleifrei sein. Aus ihnen durch etwaige thermische Zersetzung ohne Mitwirkung von anderen Lösungen entstandene Sylvine oder Sylvinit müßten ebenfalls bleifrei sein, obwohl sie Blei bevorzugt in ihr Gitter aufnehmen.

B. Untersuchung des Bleigehalts der natürlichen Vorkommen.

Vorbemerkungen

Im folgenden Abschnitt wird nun die analytische Untersuchung einer Reihe natürlicher Vorkommen beschrieben. Weil es sich nur darum handeln konnte, einen Überblick zu gewinnen, wurden nur die Salze geprüft, mit denen sich auch die später zu erörternden Helium- und Verfärbungsfragen beschäftigen, nämlich Steinsalz, Sylvinit, Sylvinit und Carnallit. Seit den Untersuchungen van 't Hoff's ist bekannt, daß ein Teil dieser Mineralien ihre Entstehung gewissen Umwandlungen primär abgeschiedener Salze verdankt. Für eine Beurteilung der unten mitgeteilten Ergebnisse ist die Kenntnis dieser Umwandlungen wichtig.

Zwei Vorgänge sind es im wesentlichen¹⁾, die die Veränderungen der primären Salze bewirkten. Wichtige Umwandlungen gingen beim Absinken der Salze in größere Tiefen und Darüberlagern anderer Schichten vor sich. Unter dem Einfluß des Druckes und der erhöhten Temperatur verwandelte sich der Gips in Anhydrit, Kainit wurde bei 83° in Kieserit und Sylvinit zerlegt, bei 117° schließlich schmolz die Bischoffschicht, die Lösung durchtränkte und durchbrach den darunterliegenden Carnallit und kam unter Umständen in Berührung mit dem aus Kainit gebildeten Sylvinit. Das Ergebnis dieser Durchmischung war eine Neubildung von Carnallit. Der Hauptteil des heute gefördertten Carnallits soll auf diese Weise entstanden sein.

Eine andere wesentliche Umwandlung erfuhren die Salze beim Eindringen von salzarmen Wässern. Der Carnallit löste sich dabei wieder auf, und aus dieser Lösung, die nun keinen Überschuß von Magnesiumchlorid mehr enthielt, schied sich bei Abkühlung oder Verdunstung nicht Carnallit, sondern Sylvinit ab. So ist der Sylvinit stets sekundär aus Kainit und vor allem Carnallit entstanden. Grund- und Thermalwässer haben dabei vermutlich eine wichtige Rolle gespielt.

¹⁾ Siehe z. B. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV 2, S. 1283 f.

Die analytische Methode.

Verwendung eines radioaktiven Indikators.

Die qualitative Prüfung einiger natürlicher Steinsalzvorkommen hatte die Anwesenheit von Blei in einer Konzentration bis zu einigen Zehnteln Milligramm pro Kilogramm Salz ergeben. Dieser qualitative Nachweis und vor allem die quantitative Bestimmung derart geringer Mengen waren nach den gewöhnlichen Methoden nicht ohne weiteres auszuführen. Das wichtigste Problem bei diesen Untersuchungen, den wahren Betrag der Abscheidung quantitativ festzustellen, ließ sich aber durch Anwendung eines radioaktiven Indikators für Blei ohne Schwierigkeit lösen.

In einer Untersuchung von v. Hevesy¹⁾, die während der Durchführung der vorliegenden Arbeit erschien, wird über die Verwendung eines solchen Indikators bei quantitativen Bleibestimmungen zuerst berichtet und dabei auf die große Bedeutung dieser Methode für die Sicherheit der analytischen Resultate aufmerksam gemacht. In der vorliegenden Untersuchung wurde, wie oben schon erwähnt, als Indikator Thorium B benutzt.

Die Bleisulfidfällung.

Mit Hilfe der Indikatorenmethode ist es leicht, die Brauchbarkeit der bisher benutzten Trennungsgänge bei mikroanalytischen Bleibestimmungen zu prüfen. Der übliche Trennungsgang ist folgender: das Blei wird bei niedriger Säurekonzentration als Sulfid gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und Blei in dieser Lösung qualitativ als Kalium-Kupfer-Bleinitrit²⁾ nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung wird die Lösung elektrolysiert, wobei Blei als Bleidioxid anodisch abgeschieden und in dieser Form gewogen wird. Das Bleidioxid kann auch wieder aufgelöst und der Bleigehalt dieser Lösung kolorimetrisch ermittelt werden.

Diese Methode ließ sich auf die vorliegende Untersuchung zunächst deswegen nicht anwenden, weil wegen der sehr niedrigen Bleikonzentration in der Lösung des zu prüfenden Salzes ein filtrierbarer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht entstand. Die Bleianreicherung in auskristallisierenden Alkalihalogeniden kommt hier dem Analytiker zu Hilfe. Durch wiederholte Umkristallisation unter jedesmaliger Verwerfung der Mutterlauge gelingt es, in der nur 2—3% der Ausgangsmenge betragenden Kopffraktion 80—90% des Bleis anzureichern.

¹⁾ G. v. Hevesy und R. Hobbie, Zeitschr. anal. Chem. 88, 1, 1932.

²⁾ Siehe z. B. Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, S. 28, 1915.

Bei allen Analysen wurde daher das Blei zunächst in dieser Weise konzentriert und die Anreicherung radioaktiv kontrolliert. Ein filtrierbarer Schwefelwasserstoffniederschlag wurde allerdings auch jetzt noch nicht erhalten. Daher wurde nunmehr vor der Fällung der Lösung etwas Kupfer (2—3 mg) zugesetzt in der Erwartung, daß das Kupfersulfid das Bleisulfid mitreißen und die Bildung kolloider Lösungen verhindern würde. In der Tat ließ sich jetzt unter gewissen Bedingungen das Blei zusammen mit dem Kupfer abfiltrieren. Diese Bedingungen betrafen den Chlorid- und Säuregehalt der Lösungen. Dede und Bonin¹⁾ haben schon gefunden, daß bei der Bleisulfidfällung in chlorionenreicher Lösung geringe Salzsäurezusätze die Fällung unvollständig machen. Ihre Versuche zeigen, daß bei steigendem Gehalt der Lösung an neutralen Chloriden immer niedrigere Säurekonzentrationen hinreichen, einen Teil des Bleis in Lösung zu halten.

Da aus ihren Angaben auf die Menge des bei der unvollständigen Fällung in Lösung gehaltenen Bleis nicht geschlossen werden konnte, wurden eigene Versuche angestellt mit Lösungen von 0,2 mg Blei in 50 ccm bei wechselnder Cl'- und H'-Normalität. Der Lösung wurde aus den oben erwähnten Gründen 2 mg Kupfer zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

NaCl-Normalität	% gefälltes Blei bei		
	0,001 n HCl	0,01 n HCl	0,1 n HCl
0,5	98,5	85	75
1	—	75	70
2	99	—	3,4
3,5	99	9,6	1,5

Es zeigt sich also, daß bei Mitfällung von zugesetztem Kupfer, z. B. aus einer 2n (etwa 12% igen) Natriumchloridlösung in 0,001 n HCl Blei praktisch quantitativ gefällt werden kann, daß aber schon in 0,01 n HCl je nach der Konzentration von neutralem Chlorid 15—90% des Bleis in Lösung gehalten werden.

Diese Versuche sind übrigens ein schönes Beispiel dafür, wie sehr gewisse analytische Untersuchungen durch die Anwendung der Methode der radioaktiven Indikatoren erleichtert werden können. Eine einfache Verteilungsmessung leistet in diesem Falle das gleiche, wie sonst nur zeitraubende quantitative Mikrobestimmungen.

¹⁾ L. Dede und P. Bonin, B. 55 (Abt. B), 2327, 1932; L. Dede und Th. Becker, Zeitschr. anorg. Ch. 152, 185, 1926.

Die elektrolytische Abscheidung, die Wägung und kolorimetrische Bestimmung.

Die Trennung des Bleis vom Kupfer wurde elektrolytisch durchgeführt. 2 ccm der Blei und Kupfer enthaltenden 7%igen Salpetersäure wurden mit einem Strom von 4 Volt und $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. elektrolysiert. Nach 12 Stunden waren gewöhnlich über 98% des Bleis als Bleidioxyd anodisch abgeschieden. Von etwa in der Lösung vorhandenem Wismut scheiden sich unter den angegebenen Bedingungen höchstens 10% anodisch ab¹⁾. Dies wurde festgestellt durch Elektrolyse einer mit dem Wismutisotop Radium E im Gleichgewicht befindlichen Radium D-Lösung in 7%iger Salpetersäure. Im übrigen war es ausgeschlossen, daß überhaupt mit dem Blei vergleichbare Mengen zur Elektrolyse kamen, da bei der vorhergehenden Salzfractionierung Wismut zu einem viel geringeren Prozentsatz als das Blei von den Kristallen mitgenommen wurde, wie ebenfalls radiochemisch mit dem Wismutisotop Thorium C nachgewiesen werden konnte.

Das abgeschiedene Bleidioxyd wurde auf 0,001 mg genau gewogen und auf Blei umgerechnet. Zur Kontrolle dieser gravimetrischen Bestimmung wurde das von der Anode mit salpetriger Säure abgelöste Bleidioxyd noch kolorimetrisch als Bleisulfid bestimmt²⁾. Der Fehler dieser Bestimmung beträgt höchstens 5%.

Es bleibt noch zu bemerken, daß auf größtmögliche Sauberkeit und vor allem auf Reinheit der Reagenzien genau geachtet wurde. Das destillierte Wasser mußte in mehreren Fällen durch nochmalige Destillation gereinigt werden. Alle übrigen Reagenzien (Salpetersäure, Salzsäure, Kupferchloridlösung) erwiesen sich zwar als blei-

Tabelle 6.

Bleieinwaage in mg	Blei gravi- metrisch bestimmt in mg	Blei kolori- metrisch bestimmt in mg	radiochemisch festgestellte Ausbeute in %	Endergebnis aus der Aus- beute berechnet in mg
0,100	0,080	0,083	76	0,105
0,100	0,071	—	71,5	0,099
0,100	0,098	0,100	92	0,106

¹⁾ Siehe dagegen G. v. Hevesy, l. c.

²⁾ Siehe z. B. Stock-Stähler, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Es empfiehlt sich beim Arbeiten ohne Kolorimeter, die mit den zu vergleichenden Lösungen gefüllten Röhrchen in ein ganz durchbohrtes, schwarz gestrichenes Holzblöckchen auf weißes Papier zu setzen. Bei einem Gehalt der Lösungen von 0,002—0,003 mg pro ccm lassen sich dann Unterschiede von 0,0001 mg noch gut erkennen, was der oben genannten Fehlergrenze entspricht.

haltig, die Bleimenge in den für die Analyse benötigten Mengen von selten über 1 ccm war aber durchaus zu vernachlässigen.

Eine Prüfung der Zuverlässigkeit der beschriebenen Methode erlauben die Ergebnisse von 3 Blindbestimmungen: 0,100 mg Blei wurden zu einer Thorium-B-haltigen Lösung von 500 g reinem Natriumchlorid gesetzt, in der angegebenen Weise abgetrennt und gravimetrisch und kolorimetrisch bestimmt (vgl. Tab. 6).

Ergebnisse der Analysen.

Die einzelnen Proben stammen aus verschiedenen Abbaubetrieben der deutschen Salzlager. Durchweg wurden Proben von wenig-

Tabelle 7.

Nr.	Mineral	Bleigehalt mg/kg Salz	Herkunft	Bemerkungen
1	Steinsalz	0,12	Salzdethfurth	ältere Folge, 150 m unter dem Staßfurter Flöz
2	"	0,13	"	ältere Folge, 60 cm unter dem Staßfurter Flöz
3	"	0,165	"	ältere Folge
		0,175		
4	"	0,49	"	Steinsalzzinse aus dem unteren Carnallitlager
5	"	0,10	"	Steinsalzzinse aus dem oberen Carnallitlager
6	"	0,08	Hannover	ältere Folge, sehr tiefe Schicht
		0,09		
7a	"	<0,01	Staßfurt	blau verfärbtes Salz
7b	"	<0,01		a) wenig verfärbter } An- b) stark verfärbter } teil
8	Sylvin	0,18		
9	Sylvinit	0,17	Salzdethfurth	
10	"	0,27	Philippstal (Werra)	
11	"	0,20	Berlepschschacht	
12	Sylvin	3,17	Staßfurt	am blauen Steinsalz Nr. 7 anliegend
13	Carnallit	<0,01	Salzdethfurth	sehr rein, sekundär
14	"	0,02	"	andere Probe als 13, ebenfalls sehr rein
15	"	0,06 (0,01) ¹⁾	aus dem Staßfurter Flöz	enthält 24% NaCl
16	"	0,07 (0,00) ¹⁾	Philippstal (Werra)	enthält 34% NaCl

¹⁾ Berechnet unter der plausiblen Annahme, daß der gefundene Bleigehalt auf das Natriumchlorid zurückzuführen ist. Steinsalz enthält durchschnittlich 0,2 mg. Also sind bei Nr. 15 0,05, bei Nr. 16 0,07 mg abzuziehen, wobei sich die angegebenen Werte ergeben.

stens 1 kg, oft von 5 kg und mehr genommen. Sie wurden in der angegebenen Weise verarbeitet.

In Tab. 7 sind die einzelnen Ergebnisse zusammengestellt. Jedes Analysenresultat wurde durch eine Kontrollbestimmung gesichert. Die in der Tabelle gegebenen Werte sind Mittelwerte, die von den Einzelwerten meist um weniger als 0,003 mg, in keinem Fall um mehr als 0,005 mg abweichen.

Die untersuchten Steinsalze enthalten, wie die Tabelle zeigt, im Durchschnitt 0,1–0,2 mg Blei pro kg Salz, die älteren Proben eher weniger als die aus dem Carnallitlager.

Der Durchschnittswert für Sylvin liegt etwas höher als 0,2 mg pro kg Salz, während der Carnallit bleifrei ist. Der Bleigehalt von Nr. 15 und Nr. 16 ist auf den Bleigehalt des verunreinigenden Natriumchlorids zurückzuführen. Nach Abzug dieser Bleimenge (Berechnung vgl. die Anm. 1 S. 76) ergeben sich die in Klammern angeführten Zahlen. Sicher enthält also auch in diesen Fällen der Carnallit selbst kein Blei.

Diskussion der analytischen Ergebnisse.

In den Analysen der Mineralien der deutschen Salzlager wurde Blei bisher noch nicht festgestellt; dagegen hat W. Biltz¹⁾ als Beimengung eine gewisse Menge Kupfer gefunden. Er fand in 4 kg Salz etwa 2 mg Kupfer, d. h. fast fünfmal so viel als der Bleigehalt beträgt. Daß Blei bisher übersehen wurde, liegt wohl an der schwierigen Erfäßbarkeit so geringer Mengen. Nur die Tatsache der Anreicherung des Bleis in den Kristallen und die Methode der radioaktiven Indikatoren ermöglichte die Untersuchung. Der außerordentlich niedrige Bleigehalt deutet auf eine niedrige Bleikonzentration im Meerwasser. Die Fähigkeit des Bleies im Calciumkarbonat das Calcium zu ersetzen, die Befunde von v. Hevesy²⁾, der im Ozeanschlamm hohe Bleikonzentration findet (10^{-4} bis 10^{-5} g/g) bedeuten, daß die Hauptmenge des Bleis schon vor Beginn der Steinsalzkristallisation ausgeschieden war. Darauf weist auch V. M. Goldschmidt³⁾ hin, der annimmt, daß ebenso wie Kupfer, Zink, Arsen auch das Blei, das die Flüsse dem Meere ständig zuführen, zum größten Teil durch Sorption „an dem Schlamme der tonigen Verwitterungsprodukte und der Eisenhydroxyde“ dem Meer wieder entzogen wird.

Bei Betrachtung der Verteilung des Restbleis auf die einzelnen Salze fällt vor allem der größenordnungsmäßig fast gleiche Gehalt auf, aus welcher Schicht die Salze auch stammen. Daß auch in der

¹⁾ W. Biltz und E. Markus, Zeitschr. anorg. Ch. 64, 236, 1909.

²⁾ G. v. Hevesy, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 16, 147, 1932.

³⁾ V. M. Goldschmidt, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 17, 112, 1933.

Natur eine Bleianreicherung stattgefunden hat, kann man nach den oben angegebenen Versuchen nicht bezweifeln. Danach sollte man, wie bereits gesagt wurde, erwarten, daß die später auskristallisierten Schichten immer bleiärmer wären. Das ist nicht der Fall, wie die Ergebnisse zeigen: der Bleigehalt von Nr. 1 z. B. unterscheidet sich nicht von dem der Nr. 2, obwohl der Tiefenunterschied 160 m beträgt und beide Proben von derselben Lagerstätte stammen. Um diesen Befund zu erklären, ist man gezwungen, eine stete Bleizufuhr anzunehmen, die die Bleikonzentration in der Lösung nicht sinken ließ. Das Blei lediglich als immer neu entstandenes Zerfallsprodukt der im Meere vorhandenen radioaktiven Elemente aufzufassen, ist wohl nicht möglich. Selbst bei Berücksichtigung der durch die Einengung des Meeres erhöhten Konzentration dieser Elemente genügte die jährlich produzierte Menge Radium G und Thorium D nicht, die Verarmung der Lösung an Blei zu kompensieren. Viel plausibler erscheint es (vgl. auch die erwähnte Arbeit von V. M. Goldschmidt), dauernde Zuflüsse von bleihaltigen Wässern anzunehmen. Ob man dabei an die „Barrentheorie“ zu denken hat, oder an solche Zuflüsse, wie sie in Angel und Scharitzers „Mineralparagenese“ (S. 113) vom Ardschi Darjabusen beschrieben werden, kann natürlich an dieser Stelle nicht entschieden werden.

Der Bleigehalt des Sylvins ist aus seiner auf S. 72 auseinander-gesetzten Entstehung zunächst nicht erklärlich. Wenn man aber bedenkt, daß bei der Entstehung des Sylvins aus Kainit und Carnallit sicher Grundwässer u. dgl. mitgewirkt haben, wird auch ein so hoher Bleigehalt wie der von Nr. 12 erklärlich.

Die Carnallitprüfungen ergaben das erwartete Ergebnis: Carnallit ist bleifrei, wenn er rein ist.

Die Kenntnis der Bleiverteilung erlaubt es nun, unter neuen Gesichtspunkten einige Fragen zu erörtern, die bisher ungelöst sind. Es handelt sich, wie oben schon erwähnt wurde, erstens um die Deutung des Heliumvorkommens in den Salzen der deutschen Salzlager und im Zusammenhang damit um einen evtl. Radiumgehalt der in der Nähe dieser Salzlager auftretenden juvenilen Wässer, endlich um die Aufklärung der Entstehung des blauverfärbten Steinsalzes.

III. Beitrag zur Diskussion des Heliumgehaltes der Salze.

Der Gehalt der Salze an langlebigen radioaktiven Elementen.

Einen Heliumgehalt gewisser Salze der deutschen Salzlager hat zuerst Strutt¹⁾ festgestellt. Später haben vor allem Paneth und seine Mitarbeiter²⁾ diese Funde bestätigt (vgl. Tab. 8). Nimmt man

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. 81, 278, 1908.

²⁾ F. Paneth und K. Peters, Zeitschr. physik. Ch. (A) 1, 188, 1928.

Tabelle 8.

Helium- und Uranbestimmungen von Strutt.				
Nr.	Mineral	Heliumgehalt 10^{-6} cm ³ /g	U ₃ O ₈ g/g	cm ³ He gU ₃ O ₈
1	Steinsalz	0,23	$7,1 \cdot 10^{-8}$	3,3
2	Sylvin	5,5	$2,15 \cdot 10^{-8}$	256

Heliumbestimmungen von Paneth und Mitarbeitern.					
Nr.	Mineral	Herkunft	Helium- 10^{-6} cm ³ /g	Bleigehalt 10^{-3} g/kg	Bemerkungen
1	Steinsalz	Krügershall	0,1		
2	"	Salzdethfurth	<0,01		
3	"	"	<0,01	0,17	vgl. Tab. 7 Nr. 3
4	"	Hannover	0,05	0,085	vgl. Tab. 7 Nr. 6
5	"	Vienenburg	0,1		blau verfärbt
6	"	"	0,3		" "
7	"	Staßfurt	0,7	<0,01	} ←stark } blaugefärbter } An- } ←hellerer } teil ¹⁾
8	"	"	0,67	<0,01	
9	Sylvin	Vienenburg	0,95		
10	"	"	1,1		
11	"	Berlepschschacht	7,1		
12	"	"	5		
13	"	"	4,4		
14	"	"	6,8		
15	"	"	6,81	0,20	vgl. Tab. 7 Nr. 11
16	"	Staßfurt	13		
17	"	"	14		
18	"	"	5,6		
19	"	"	5,2		
20	"	"	1,21	3,17	vgl. Tab. 7 Nr. 12
21	"	"	1,28	0,18	vgl. Tab. 7 Nr. 8

an, daß das Helium als Abbauprodukt radioaktiver Elemente entstanden ist, so müssen die Salze eine α -strahlende Substanz enthalten oder enthalten haben. Sicher waren in dem Meer, aus dem die Salze auskristallisierten, auch radioaktive Substanzen gelöst. Bei dem Ausfallen der Salze bestand also durchaus die Möglichkeit, daß gewisse radioaktive Elemente mitgerissen wurden. Doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß es sich dabei um die langlebigen radioaktiven Muttersubstanzen Uran oder Thorium gehandelt hat. Erstens sprechen

¹⁾ Vgl. Tab. 9, Nr. 7a und b.

dagegen die Uranbestimmungen von Strutt (vgl. Tab. 8). Der von ihm aus Emanationsmessungen berechnete geringe Urangehalt der Salze reicht vor allem beim Sylvin bei weitem nicht aus, den Heliumgehalt zu erklären, wenn man das Alter der Salze zu etwa $2 \cdot 10^8$ Jahren annimmt.

Außerdem war von vornherein anzunehmen (vgl. auch V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze II und III), daß die sperrigen Atome von Uran und Thorium nicht in die Kristalle der Alkalisalze aufgenommen werden würden, sondern mit der Restlauge, die meist nicht zur Kristallisation kam, fortgeführt wurden.

Diese Annahme genauer zu prüfen, können Versuche dienen, bei denen ähnlich den Kristallisationsversuchen aus bleihaltiger Lösung die Alkalisalze aus Uran-, Thorium- oder Radiumhaltiger Lösung gewonnen werden und die Verteilung der Fremdkomponente geprüft wird. Zur Untersuchung von Radium und Thorium wurde ihre kurzlebigeren, leicht nachweisbaren Isotope ThX und UX benutzt; die Verteilung des Urans dagegen mußte in Ermangelung eines kurzlebigeren Isotops mikrochemisch untersucht werden. In Tab. 9 sind zunächst die Ergebnisse für Radium und Thorium zusammengestellt.

Tabelle 9.

auskristallisierte Salzmenge		Ra(ThX)	auskristallisierte Salzmenge		Th(UX)
Steinsalz	%	%	Steinsalz	%	%
	20,1	0,1		7,5	0,8
	6,3	0,8		13,6	0,7
Sylvin	16,9	0,5	Sylvin	21,8	0,9
	15,8	0,4		17,8	1,1
	7,6	0,6			
Carnallit	62,5	0,4			
	53,0	0,4			

Die von den Salzen mitgenommenen Radium- und Thoriummengen sind so klein, daß man unter Berücksichtigung der Versuchsfehler bei diesen eher qualitativen Versuchen das Ergebnis durchaus als Bestätigung dafür auffassen kann, daß weder Thorium noch Radium von den Salzen aufgenommen werden.

Qualitative Ergebnisse auch für Uran konnten auf folgendem Wege gewonnen werden. Die Fällung von Uran mit Ferrocyankalium¹⁾ gestattet den Nachweis von 0,001 mg Uran in einem Tropfen Lösung

¹⁾ F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 231. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931.

von 0,05 ccm. Dieser Nachweis wird durch Alkalichloride nicht gestört. Es war daher möglich, eine gesättigte Natriumchloridlösung, der etwas Uranylнитrat zugesetzt war, zu fraktionieren und die Kristalle auf Uran zu prüfen. Uran konnte in den Kristallen nicht nachgewiesen werden; in einem Tropfen des Filtrats gelang der Nachweis dagegen sicher.

Über einen früheren Radium-D-Gehalt der Salze als Ursache des Heliumgehalts.

Nach der Auffindung des Einbaus von Blei in Natrium- und Kaliumchlorid hat Hahn¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß neben dem Blei sich das Bleisotop Radium D mit den Alkalichloriden ausgeschieden hat und unter Umständen der Heliumgehalt auf den α -Zerfall des aus dem Radium D entstandenen Poloniums zurückzuführen sei. Aus dieser Annahme ergibt sich eine Folgerung für die Beziehung zwischen Blei- und Heliumgehalt der Salze. Wenn das Radium D tatsächlich wie das Blei aus der eindunstenden Meereslauge stammte, so sollte zwischen dem Blei- und dem Heliumgehalt eine gewisse Parallelität bestehen, da ja das Verhältnis Blei: Radium D in der Lauge ziemlich konstant gewesen sein dürfte. Um diese Folgerung zu prüfen, hat Herr Prof. Paneth den Heliumgehalt einiger Salze, deren Bleigehalt bestimmt war, nach seinen empfindlichen Methoden untersuchen lassen²⁾. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 8 mit eingetragen. Man erkennt, daß eine Parallelität zwischen Blei- und Heliumgehalt nicht besteht.

Überhaupt müßte der Radium-D-Gehalt der Lauge um mehrere Zehnerpotenzen höher gewesen sein, als in den heutigen Ozeanen, selbst bei Berücksichtigung der Einengung der Lösung und der Anreicherung des Radiums D in den Kristallen. Bei einem Radiumgehalt, der dem heutigen Gehalt der Ozeane an Radium gleich war, d. h. bei $\sim 10^{-11}$ g Radium pro Liter Meerwasser hätten die Salze höchstens soviel Radium D aufnehmen können, daß sich daraus pro Gramm Salz etwa 10^{-10} ccm Helium gebildet hätten³⁾. Das ist ein Gehalt, der für den Sylvit z. B. um 4 Zehnerpotenzen niedriger liegt als der mittlere tatsächlich gefundene. Es ist also unmöglich, die

¹⁾ O. Hahn, l. c.

²⁾ Herrn Prof. Paneth möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung verbindlichsten Dank sagen.

³⁾ Dieser Betrag ergibt sich größenordnungsmäßig auf folgende Weise: Bei Beginn der Kristallisation der Kaliumsalze war die Lösung auf $\frac{2}{100}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedunstet, der Radiumgehalt also auf das 50fache, d. h. auf etwa $5 \cdot 10^{-13}$ g Radium pro ccm Lauge gestiegen, weil das Radium ja nicht mit dem Natriumchlorid abgeschieden wurde. Diese Radiummenge ist im Gleichgewicht mit etwa $5 \cdot 10^{-15}$ g Radium D. Setzt man diesen

Radium-D-Aufnahme bei der primären Ausscheidung der Salze allein für deren Heliumgehalt verantwortlich zu machen. Mehrere im folgenden beschriebene Erscheinungen deuten vielmehr darauf hin, daß die Aufnahme der radioaktiven Substanzen — und es kann sich dabei, wie wir im vorangehenden gezeigt haben, in der Hauptsache nur um Radium D handeln —, vor allem während der Umwandlungen, die die primären Salze erfuhren, stattgefunden hat.

Die Bedeutung späterer Salzumwandlungen für die Radium-D-Aufnahme.

Zunächst zeigt Tab. 8, daß ein bedeutender Unterschied im Heliumgehalt der primären und der sekundären Salze besteht. Das Steinsalz nämlich, das im ganzen von späteren Einflüssen unberührt geblieben ist, enthält verschwindend wenig Helium (wegen des blauen Steinsalzes siehe unten). Der Sylvin dagegen, der primär sich gar nicht abgeschieden hat, sondern nur sekundär entstanden ist, enthält viel Helium.

Wie schon mehrfach betont wurde, spielten bei den späteren Umwandlungen Grund- und Thermalwässer vermutlich eine wichtige Rolle. Nun haben Becker¹⁾ in Heidelberg, Vernadsky und Mitarbeiter²⁾ in Rußland gefunden, daß Grundwässer, vor allem solche, die mit Erdöllagern in Verbindung stehen, einen relativ recht hohen Radiumgehalt haben. Die Möglichkeit bestand also durchaus, daß der Sylvin bei seiner sekundären Entstehung Radium D aufnahm, und zwar erheblich mehr als das Steinsalz bei der primären Kristallisation, da der Radiumgehalt der Grundwässer bedeutend größer ist als der der Meere. Wir wissen ja auch, daß die betreffenden Grundwässer sehr wahrscheinlich mit Erdöllagern in Verbindung standen, denn Salz- und Petroleumlagerstätten scheinen an vielen Orten der Erde miteinander verknüpft zu sein. Quantitativ sind diese Verhältnisse

Wert als Durchschnittswert der den Salzen während der Kristallisation angebotenen Radium D-Menge ein, nimmt man ferner für die Mischkristallbildung der Alkalisalze mit dem Radium D einen Anreicherungsfaktor von annähernd 50 an und berücksichtigt endlich, daß 1 g Alkalisalz aus etwa 3 ccm gesättigter Lauge kristallisiert, so berechnet sich die pro Gramm Salz mitauskristallisierte Menge Radium D zu etwa $5 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 50 = 7,5 \cdot 10^{-13}$ g Radium D. Dabei ist der Anreicherungsfaktor 50 ein Maximalwert, denn er gilt ja nur für den Fall, daß die Radium D-Konzentration trotz der dauernden Abscheidung des Radium D mit den Salzen durch die Nachbildung von Radium D aus dem Radium erhalten bleibt.

Nun entwickelt ein Mol Radium D durch sein Polonium 22,4 l Helium, $7,5 \cdot 10^{-13}$ g Radium D also $8 \cdot 10^{-11}$ ccm Helium, d. h. die Salze könnten größenordnungsmäßig höchstens 10^{-10} ccm Helium pro Gramm enthalten.

¹⁾ A. Becker, Zeitschr. anorg. Ch. 131, 209, 1923.

²⁾ W. Vernadsky, C. r. 190, 1072, 1930. Siehe dort auch weitere Literaturgaben.

noch nicht genau zu erfassen. Immerhin läßt sich aus dem Radiumgehalt der Grundwässer, der mit $1,8 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ g Radium pro Liter etwa 10^2 — 10^4 mal so groß ist wie der des Meerwassers mit 10^{-14} g Radium pro Liter schließen, daß von den Salzen entsprechend mehr Radium D aufgenommen wurde. Eine 10^4 mal so große Heliumproduktion als die oben für die Radium-D-Aufnahme bei der primären Abscheidung geschätzte, würde der Größenordnung nach den tatsächlich gefundenen Heliumgehalt erreichen.

Dieses Ergebnis bedeutet eine Bestätigung der Annahme, daß der Heliumgehalt aus einem früheren Radium-D-Gehalt zu erklären ist. Es ist nur notwendig, bei der Diskussion des Heliumproblems die Umwandlungen der Salze zu berücksichtigen. Auf die Bedeutung der Grund- und Thermalwässer für diese späteren Umwandlungen, also auch für den Heliumgehalt der Salze, weisen auch noch die Proben Nr. 7 und Nr. 8 der Tab. 8 hin. Es handelt sich bei diesen Proben um blau verfärbtes Steinsalz aus einer Verwerfungsspalte. Solche Spalten begünstigen naturgemäß das Eindringen von Thermalwässern u. ä. Es war also zu erwarten, daß in diesem Fall auch das Steinsalz verhältnismäßig beträchtliche Mengen Helium enthalten würde. In der Tat ergab die Untersuchung einen bedeutend höheren Heliumgehalt als bei den übrigen Steinsalzproben.

Diese Befunde führen zu der Vermutung, daß auch die heute in der Nähe der deutschen Salzlager auftretenden tiefen Grundwässer gelöstes Radium, unter Umständen in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten, und nicht etwa nur kleine Mengen Emanation.. Solche Wässer systematisch auf einen Radiumgehalt zu prüfen, erscheint daher wünschenswert und ist in Aussicht genommen.

IV. Beitrag zur Erörterung der Steinsalzverfärbung.

Der Heliumgehalt der Salze ist also höchstwahrscheinlich auf den Zerfall radioaktiver Elemente zurückzuführen. Schon lange ist man der Ansicht, daß auch eine andere eigentümliche Erscheinung der Salzlager, nämlich das Auftreten von blauverfärbtem Steinsalz, durch radioaktive Vorgänge und zwar durch die Einwirkung radioaktiver Strahlen auf das Steinsalz erklärt werden kann.

Seit einer Reihe von Jahren ist man bemüht, die näheren Bedingungen für die Entstehung dieser Blauverfärbung festzustellen. Bei den zahlreichen und sorgfältigen Untersuchungen von Przibram¹⁾, Smekal²⁾, Pohl und ihren Mitarbeitern³⁾ über die künstliche Ver-

¹⁾ K. Przibram, Mitt. Inst. Radiumforschung, Wien, Nr. 206, 1927. Zeitschr. Elektrochemie 38, 491, 1932.

²⁾ Über das Verhalten bleihaltiger Steinsalzkristalle siehe A. Smekal, Naturw. 18, 306, 1930; A. Edner, Zeitschr. Phys. 73, 623, 1932.

³⁾ Z. B. A. Smakula, Göttinger Nachrichten 1929, 110.

färbung des Steinsalzes mittels Ultraviolett-, Röntgen- und Radiumstrahlen finden sich nun mehrfach Hinweise darauf, daß ebenso wie die Druck- und Wärmebehandlung auch Verunreinigungen der Kristalle einen Einfluß auf die Art der Verfärbung haben können.

Von diesen Angaben ausgehend wurde nun versucht, die Färbbarkeit von Natriumchlorid und Kaliumchlorid durch den Einbau steigender Mengen Blei zu beeinflussen. Wenn auch die analytische Prüfung (vgl. Tab. 7 Nr. 7a, b) zeigte, daß bei der Entstehung der natürlichen Verfärbung der Bleigehalt wohl keine wichtige Rolle spielte, können die folgenden Versuche doch dazu beitragen, den Mechanismus der Verfärbung und hiermit auch die Frage nach ihrer Entstehung einer Klärung näher zu bringen.

Das bleihaltige Natriumchlorid wurde durch Kristallisieren aus bleihaltiger Natriumchloridlösung gewonnen. Die quantitative Bestimmung der eingebauten Bleimenge ließ sich nach der schon beschriebenen Indikatormethode leicht durchführen. Es wurden in dieser Weise Mischkristalle hergestellt, von 0—20 Millimolprozent Bleigehalt, d. h. etwa bis zur Sättigung des Natriumchlorids mit Blei.

Die Bestrahlung dieser Salzproben geschah auf zweierlei Weise. Entweder wurden sie in gleicher Entfernung um ein starkes Radiumpräparat herum angeordnet, also von außen bestrahlt, oder es wurde bei der Herstellung der Proben der Lösung Thorium B zugesetzt, so daß die abfiltrierten Kristalle durch die von innen wirkende Strahlung des eingebauten Thorium B verfärbt wurden. Da das Radiumpräparat in ein dickwandiges Glasrohr eingeschlossen war, beruhte seine färbende Wirkung vor allem auf der durchdringenden γ -Strahlung. Bei der inneren Bestrahlung durch das eingebaute Thorium B aber spielt die γ -Strahlung gegenüber der viel wirksameren α -Strahlung nur noch eine geringe Rolle. Wenige Milligramm Radiumäquivalent Thorium B verfärbten daher die Kristalle nach Stunden so intensiv wie das etwa 200 mg starke Radiumpräparat nach Wochen. Auf die Art der Verfärbung hat, wie die Versuchsergebnisse zeigen, die Verschiedenheit der Bestrahlungsmethoden keinen Einfluß.

Von mehreren Beobachtungsreihen sind zwei in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchsergebnisse.

Diese Beobachtungen sind nur qualitativ zu werten. Vor allem läßt sich über die Intensität der primären Verfärbung bei der teilweise großen Lichtempfindlichkeit der Färbungen nichts aussagen. Genauere Aussagen lassen sich aber über den Einfluß des Bleigehalts auf die Lichtempfindlichkeit der Färbung, d. h. auf die Stabilität der primären Gelbfärbung und auf die Änderung des Farbtons

Tabelle II.

Verfärbung durch äußere γ -Bestrahlung.

Millimol-% Bleigehalt	0	1,7	4,9	13	
Farbton nach Unterbrechung der Bestrahlung. Das Präparat befand sich etwa 1 Stunde im Tageslicht	schwach bernstein-gelb	fast weiß	schwach bläulich	stärker bläulich	
Stabilität der primären Gelbfärbung	—————→ abnehmend				
Verfärbung durch innere α -Bestrahlung.					
Millimol-% Bleigehalt	0	0,7	2,2	3,1	8,3
Farbton nach Unterbrechung der Bestrahlung. Das Präparat befand sich etwa 1 Stunde im Tageslicht	schwach bernstein-gelb	fast weiß	fast weiß	schwach bläulich	stärker bläulich
Stabilität der primären Gelbfärbung	—————→ abnehmend				

machen. Man bemerkt zunächst, daß bei den Salzproben, die mehr Blei enthalten, die primäre Gelbfärbung am Licht rascher zurückgeht als bei den Proben mit wenig Blei: die Stabilität der primären Gelbfärbung nimmt also mit steigendem Bleigehalt ab. Die zweite Erscheinung ist der Umschlag des gelben Farbtons in einen sehr stabilen blauen bei den bleihaltigen Präparaten. Je mehr Blei das Natriumchlorid enthält, um so intensiver ist die nach dem Verschwinden der Gelbfärbung zurückbleibende bläuliche Farbe. Dieser Farbton ähnelt durchaus dem eines natürlichen blauen Steinsalzes, das auf gleiche Korngröße gepulvert wurde.

Ganz analoge Beobachtungen wie beim Chlornatrium wurden beim Chlorkalium gemacht. Reines Kaliumchlorid färbt sich bei der Bestrahlung violett, verliert diese Farbe aber rasch am Tageslicht: Bleihaltiges Kaliumchlorid ist nach der Bestrahlung zunächst ebenfalls violett gefärbt, die Färbung schwindet bei Belichtung aber sehr viel schneller als beim reinen Kaliumchlorid; andererseits bleibt eine schwächere Restfarbe rosa bis rotviolett zurück, die ziemlich stabil ist. Wie beim Natriumchlorid lassen sich also auch beim Kaliumchlorid zwei Färbungen verschiedener Stabilität unterscheiden: der wenig stabilen Gelbfärbung dort entspricht die noch instabilere Violett-färbung hier, der stabilen Blaufärbung die nicht ganz so stabile Rosafärbung, die aber auch tagelang zu beobachten ist.

Allgemein wird angenommen, daß beim Natriumchlorid die gelbe Farbe auf atomar verteiltes Natrium, die blaue aber auf irgendwelche größeren Natriumkomplexe zurückzuführen ist. Ähnlich mögen die Verhältnisse beim Kaliumchlorid liegen. Die beschriebenen Vorgänge lassen sich dann so erklären, daß durch den Bleigehalt der Kristalle die Beweglichkeit der primär entstandenen gelb färbenden Natriumatome vergrößert, ihr Zusammentritt zu größeren blau färbenden Komplexen daher erleichtert wird¹⁾

Diskussion der Verfärbungsergebnisse.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Beobachtungen, die über die Färbungseigenschaften des Natriumchlorids bisher gemacht worden sind, dann findet man, daß der Einbau von Blei ähnliche, wenn nicht die gleichen Wirkungen auf die Verfärbbarkeit hat wie die Druck- und Wärmebehandlung.

Smekal führt den Druck- und Wärmeeinfluß auf eine Änderung von Größe und Zahl der Baufehler zurück²⁾. Przibram kommt zu ähnlichen Vorstellungen³⁾. Die Ergebnisse der beschriebenen qualitativen Versuche lassen sich nun nicht ohne weiteres mit diesen Anschauungen vereinbaren. Wir dürfen ja seit der Untersuchung von Käding⁴⁾ annehmen, daß das Blei keinesfalls als zufälliger Fremdkörper im Kristall sitzt, sondern, ähnlich wie Royer⁵⁾ es bei anderen Systemen beobachtet hat, mischkristallartig eingebaut ist⁶⁾. Daß es dennoch auf die Verfärbung den gleichen Einfluß hat, wie die mechanische Deformation, wird sich wohl deuten lassen, wenn unsere Vorstellungen über die anomalen Mischkristalle einerseits und über die sog. Baufehler andererseits durch weitere Versuche präzisiert werden.

Zusammenfassung.

1. Nachdem erkannt war, daß Natrium- und Kaliumchlorid kleine Mengen von Blei mischkristallartig in ihr Gitter aufnehmen und sogar anreichern, war zu vermuten, daß die natürlichen Stein-

¹⁾ Vgl. dazu z. B. R. Tomaschek, Zeitschr. Phys. 33, 878, 1932. Herr Prof. v. Hevesy war so freundlich, uns auf diese Arbeit aufmerksam zu machen.

²⁾ A. Smekal, Phys. Zeitschr. 33, 204, 1932; dort auch weitere Literaturangaben.

³⁾ K. Przibram, l. c.

⁴⁾ H. Käding, l. c.

⁵⁾ Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten von Royer s. z. B. bei A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 554, 1930.

⁶⁾ Anm. bei der Korrektur: Diese Auffassung wird gestützt durch eine im Institut von Prof. Correns durchgeführte Arbeit von M. Mehmel und W. Nespital; Über das Kaliumbleichlorid, die demnächst in der Zeitschr. f. Kristallographie erscheint.

salz-, Sylvin- und Sylvinitvorkommen der deutschen Salzlager Blei enthielten. Diese Vermutung konnte bestätigt werden. Versuche mit Carnallit und Kainit ergaben, daß diese Salze kein Blei aufzunehmen vermögen. In Übereinstimmung damit zeigte die Untersuchung natürlicher Carnallitvorkommen, daß dieser kein Blei enthält.

2. Ein Vergleich des Bleigehalts mit dem Heliumgehalt der Salze führt, neben anderen Hinweisen, zu einer Bestätigung der von Hahn ausgesprochenen Annahme, daß der Heliumgehalt der Salze auf einen früheren Radium-D-Gehalt zurückzuführen ist.

Ferner wird aus dem Helium bzw. früheren Radium-D-Gehalt der Salze auf einen Radiumgehalt der in der Nähe der Salzlager auftretenden Grund- und Thermalwässer geschlossen. Die Untersuchung soll in dieser Richtung durch Prüfung der betreffenden Wässer auf Radium fortgesetzt werden.

3. Die Bedeutung eines Bleigehalts des Natrium- und Kaliumchlorids für die künstliche Verfärbung dieser Salze wird gezeigt. Es können zwei deutlich gegeneinander abgrenzbare Färbungen unterschieden werden, die in ihrer Intensität und Lichtempfindlichkeit vom Bleigehalt der Salze abhängig sind.

Herrn Prof. O. Hahn danke ich herzlich für die Anregung und freundliche Unterstützung der Arbeit. Desgleichen möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Generaldirektor Dr. Feit wie auch Herrn Dr. D'Ans vom Kaliforschungsinstitut für die Beschaffung des Untersuchungsmaterials und für ihr förderndes Interesse verbindlichsten Dank sagen.

Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten.

Von Alexander Köhler und Herbert Haberlandt, Wien.

Vereinzelte Lumineszenzuntersuchungen an Apatit sind bekannt; so haben K. Keilhack [1], F. Pupke [2], A. Pochettino [3] und C. Doelter [4] sowie K. Przibram und E. Kara-Michailowa [5] das Leuchten des Apatites bei Bestrahlung mit Radium- und Kathodenstrahlen festgestellt, L. Sohncke [6] und G. C. Schmidt [7] brachten Angaben über polarisierte Fluoreszenz und E. Engelhardt [8] untersuchte einige Apatite im ultravioletten Licht mit der Zeiss'schen UV.-Lampe. W. L. Brown [9] fand ferner bei einem gelbbraunen Apatit von San Diego (Kalifornien) eine rotgelbe Fluoreszenz und schließlich K. Schloßmacher [10] stark gelbe Fluoreszenz bei einem milchigen Apatit ohne Fundort¹⁾. Auch die Fähigkeit zur Thermolumineszenz ist bekannt [11—13].

Da sich der Apatit auf verschiedene Weise in der Natur bilden kann, magmatisch, pegmatitisch-pneumatolytisch bis hydrothermal, so schien es wünschenswert, gerade dieses Mineral aus der Reihe der im Mineralogischen Institute der Universität und im Wiener Radiuminstitut derzeit in Untersuchung befindlichen Mineralien herauszugreifen und mit Hilfe der neu konstruierten Haitinger-Reichertschen UV.-Lampe [14] daraufhin zu prüfen, ob sich die Vorkommen verschiedener minerogenetischer und geochemischer Bildung auch bezüglich der Fluoreszenz²⁾ verschieden verhalten, wie sich das beim Calcit [15] und Fluorit [16] gezeigt hat.

An dieser Stelle sei auch Herrn Prof. St. Meyer und Prof. K. Przibram für die uns gewährte Gastfreundschaft im Wiener Radiuminstitut und für das große Interesse, das sie unserer Arbeit entgegenbrachten, bestens gedankt.

In der Tat ergab sich bei Betrachtung einer großen Reihe von Stufen im ultravioletten Licht auch schon ohne Vorbehandlung

¹⁾ Ein vorläufiger Bericht der Autoren erschien im Anz. d. Akad. d. Wiss. Wien, vom 7. Dez. 1933.

²⁾ Im allgemeinen wurde das Leuchten der Minerale unmittelbar während der Erregung beobachtet (Fluoreszenz)!

manche interessante Eigentümlichkeit; doch wurde ein wesentlicher Fortschritt erst dadurch erzielt, daß wir durch Ausglühen der Mineralproben, in anderen Fällen durch Aufschließen in Boraxschmelzen (Perlen) die Fluoreszenzfähigkeit im UV.-Licht verstärken oder überhaupt erst erreichen konnten, wobei sich auch im Hauer-Kowalskischen Lumineszenzspektroskop der Gehalt an „seltenen Erden“, wo ein solcher vorhanden war, qualitativ nachweisen ließ¹⁾.

Zunächst fiel bei der bloßen Betrachtung der Stufen im UV.-Licht auf, daß fast alle Vorkommen aus dem Böhmischesächsischen Erzgebirge und aus dem Fichtelgebirge (Schlaggenwald, Schönfeld, Sauberg i. Sa., Ehrenfriedersdorf, Epprechtstein) in ähnlichen gelben Farben fluoreszierten, nur dunkelgefärbte und trübe Kristallpartien (oft nur der Kern) leuchteten schwächer oder gar nicht, die klar durchsichtigen Anwachszone der Basis bei tafeligen Kristallen oder die Kanten und Ecken der Kristalle mit Pyramiden leuchteten gewöhnlich am hellsten. Zonarbau tritt mitunter auch dort hervor, wo ein solcher sonst nicht sichtbar ist. Auch die schönen violett gefärbten tafeligen Kristalle von Auburn Maine USA. (mit Turmalin auf Quarz in Granitspalten) zeigen leuchtend gelbe Fluoreszenz.

Im Gegensatz zu diesen Vorkommen fluoreszierten die meisten alpinen Kluftapatite schwach oder gar nicht. Beispiele: Die bekannten wasserklaren Kristalle vom Sulzbachtal, mit Epidot, Hornblende und Adular vergesellschaftet, waren durchwegs schwache Leuchter mit dumpfen, rötlich-lila Leuchtfarben, vielfach verhielten sie sich überhaupt negativ. Diese Vorkommen liegen in Chloritschiefern, die in Zentralgneise eingezwängt sind, und sind als pegmatitisch-pneumatolytisch beeinflusste, hydrothermale Bildungen aufzufassen. Ferner wurde eine Reihe von Stufen der bekannten Fundpunkte des Zillertales, des Stilluptales usw. untersucht, die in Klüften der Orthogneise liegen. Sie erwiesen sich mit wenigen Ausnahmen als schwach, z. T. als nichtleuchtend. Am besten fluoreszierten die weißen, dicktafeligen Kristalle vom Greiner und Floitenturm mit rötlichen Farbtönen. Das gleiche gilt auch für die ähnlichen Vorkommen der Westalpen (Scopi, Sella usw.).

Der „Spargelstein“ der alpinen Talklagerstätten (Zillertal), sowie die gelbgrünen Körner von den Totenköpfen, Stubachtal [17, 18] leuchteten schwach violett bis blau oder gar nicht. Durch Erhitzen können sie jedoch zu hellerer Fluoreszenz befähigt werden (vgl. unten)!

Völlig anders verhielten sich rosa gefärbte, tafelige Kristalle, meist auf Bergkristalle aufsitzend, von den Fundpunkten: Riedertobel, Intschitobel, Bristenstock in der Schweiz und auch das Vor-

¹⁾ Terbium, Europium, Samarium, Dysprosium verraten sich durch schmale Banden (Linien).

kommen von Prinzenstein bei St. Goar a. Rh., die alle intensiv hellviolett fluoreszierten und die demnach ganz andere „Verunreinigungen“ besitzen, die wir noch nicht kennen. Durch Ausglühen war diese Fluoreszenz nicht zu vernichten. Die Thermolumineszenz des Vorkommens von Prinzenstein zeigte orange Farben, ebenfalls anders wie die mehr gelblichen Leuchtfarben der übrigen alpinen Apatite bei Erwärmung unterhalb der Glühtemperatur. Bei der Temperatur der flüssigen Luft schlug die violette Fluoreszenz in orange um, Radiumbestrahlung führte zu keiner deutlichen Änderung. Diese sonderbare Fluoreszenz zeigten aber nicht blaßviolett gefärbte, tafelige Kristalle vom Sulzbachtal, von Val Cristallina, Graubünden, mit Desmin und Adular, sowie violette, dicktafelige Kristalle auf Bergkristall vom Rhonegletscher, die sich alle durch ihre schwach bläulich-weiße Fluoreszenzfarbe von den wasserklaren nicht unterscheiden. Andere Vorkommen solcher rosa oder violett gefärbten Apatite, die in der Literatur (Hintze, Handbuch der Mineralogie) erwähnt sind, standen uns nicht zur Verfügung.

Obige auffallende Unterschiede ließen vermuten, daß die Apatite des Erz- und Fichtelgebirges der starken natürlichen Radiumbestrahlung (die Gebiete sind ja reich an radioaktiven Mineralien) ihre Fluoreszenzfähigkeit verdanken. In der Tat kann man durch künstliche Radiumbestrahlung (Dauer mehrere Tage) auch bei mehreren alpinen Apatiten die gleiche gelbe Fluoreszenzfarbe erreichen. Durch Erhitzen wurde diese Fluoreszenz vernichtet, durch neuerliche Radiumbestrahlung wieder regeneriert. Bei den gelb leuchtenden Apatiten (Epprechtstein) gelang es allerdings auch nach mehrstündigem Ausglühen nicht, die Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen. Bezüglich Thermolumineszenz vgl. [11—13]!

Es ist seit langem bekannt, daß die Apatite Elemente der „seltenen Erden“ enthalten (vgl. Lit. 18—25), wo sie wie bei Mineralien der Yttrifluorit-Fluocerit-Gruppe das Calcium teilweise isomorph vertreten können. Nach den Untersuchungen von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen [19] enthalten die Apatite von Spidsbølshol, Ødegården, Kragerø und Tvedestrand aus der Reihe Lanthan-Cassiopeum alle Elemente gerader Ordnungszahl, von denen mit ungerader Ordnungszahl noch Lanthan und Praseodym in röntgenspektroskopisch erfaßbarer Menge. Th. Scheerer [19a], W. C. Brögger [19b], A. Cossa [20], E. Scacchi [21] und A. Knop [22] haben schon frühzeitig Ce-Erden in Apatiten nachgewiesen. F. Zambonini [23] hat auch beträchtliche Mengen seltener Erden synthetisch in Apatit einzubauen vermocht¹⁾. Es war somit zu erwarten, daß

¹⁾ Solche Versuche im Zusammenhang mit der Fluoreszenz sind beachtlich.

sich dort, wo ein relativ großer Erdengehalt festgestellt war, dieser sich im Fluoreszenzlicht spektroskopisch durch das Auftreten von Linien anzeigt. In einigen Fällen ließ sich die Anwesenheit seltener Erden schon ohne Vorbehandlung feststellen; so leuchtete z. B. ein farbloser Apatit vom Zillertal violett-lila und ließ die Linien bereits erkennen. Meist aber traten diese erst bei der Fluoreszenz der ausgeglühten Proben auf oder wurden wesentlich deutlicher. So leuchtete der Apatit von Ødegården [19] vor dem Erhitzen rötlichbraun, mit schwach erkennbaren Linien, nach dem Glühen hellviolett mit starken Linien, die gelbgrünen Apatite von Gellivaara [24], mit Magnetit, rötlichorange mit schwachen, nach dem Ausheizen orange mit starken Linien; von Jumilla [20]¹⁾ pneumatolytisch, mit Calcit und Hämatit in andesitischem Tuff, fluoreszierte vor dem Erhitzen rötlich bis lila, z. T. bereits mit Linien, nach dem Erhitzen violett mit deutlichen Linien, vom Cerro de Mercado, in Verbindung mit Rhyolithen, leuchtete erst nach dem Ausheizen violett mit deutlich erkennbaren Linien, rötlich-braune, langsäulige Kristalle in Marmor von Lakeshire (Kanada), vor dem Erhitzen negativ, nachher orange mit deutlichen Linien, bräunlichgrüne, derbe Apatite von Chibine [25] fluoreszierten erst nach Erhitzen violett und zeigten die Linien, um einige Beispiele anzuführen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch alpine Apatite bei dieser Behandlung zu stärkerer Fluoreszenz angeregt werden und dann die Anwesenheit seltener Erden verraten. Beispiele: Apatit von Schneeberg in Tirol, gelbgrüne Kristalle von den Totenköpfen im Stubachtal, begleitet von Magnetit und Bergleder sowie der Spargelstein aus Talkvorkommen (Greiner); es entstammt somit auch letzterer wohl aus den Orthogneisen. Es ist vielleicht kein Zufall, daß gerade die gelbgrünen Apatite mit charakteristischem Fettglanz der Varietät Spargelstein in Paragenese mit Eisenerz, reich an seltenen Erden sind.

Manche Vorkommen, wie die von Kragerö und Snarum, konnten auch trotz des Ausglühens nicht zur Fluoreszenz gebracht werden. Wir vermuteten durch Aufschließen des Mineralpulvers in Boraxperlen die seltenen Erden im Fluoreszenzlicht kenntlich machen zu können. Die Versuche bestätigten die Annahme; die Perlen obiger Apatite fluoreszierten (in der Kälte) blau, genau so wie bei Zusatz einer Cerverbindung (vgl. auch M. Haitinger [26])! Selbstverständlich gaben auch die früher erwähnten Apatite, soweit sie Ce-Erden enthielten und ein blaugrüner Moroxit in krist. Kalk von

¹⁾ De Luna und A. Cossa haben bei den Apatiten von Jumilla, Greiner, Cerro de Mercado und Kanada schon frühzeitig Ce-Erden durch Absorptionsspektren nachgewiesen.

Arendal, das gleiche Resultat. Bemerkenswerterweise gaben die Apatite des Erzgebirges (Schlaggenwald) und die von Auburn gelbroth fluoreszierende Perlen, wie man sie bei Zusatz einer Manganverbindung bekommt und zeigten keine Andeutung von Linien seltener Erden¹⁾. Die Boraxperle der Apatite von Epprechtstein war rötlichlila und gab Linien. Die Manganfluoreszenz in den Perlen fanden wir bei anderen Phosphaten wieder, ebenso zeigte sich die Anwesenheit von Uran und Kupfer durch charakteristische Fluoreszenz der Perlen an (siehe unten!).

Frau Dr. B. Karlik hatte die Freundlichkeit, im Radiuminstitut einige Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums bei Apatiten von Jumilla, Ødegården, Gellivaara und vom Zillertal anzufertigen und auszumessen, wofür wir ihr auch an dieser Stelle herzlichst danken. Die Zuordnung der einzelnen Erdlinien ist ohne Vergleichsaufnahme an synthetischem Material mit bestimmten Zusätzen von seltenen Erden leider nicht exakt möglich, doch ist das Vorhandensein von Europium und Samarium in allen Vorkommen wegen der ähnlichen Lage ihrer Linien im Kathodo-Lumineszenzspektrum von Fluoriten [27] sehr wahrscheinlich, Terbium und Dysprosium dürften außerdem im Apatit von Jumilla vorhanden sein. Um Mißverständnisse zu vermeiden, muß erinnert werden, daß nur wenige seltene Erden (Tb, Eu, Dy, Sm) charakteristische Linien im Fluoreszenzspektrum zeigen; dafür ist aber die Fluoreszenzanalyse äußerst empfindlich und besonders geeignet, gerade diese selteneren Erden qualitativ zu erfassen.

Im Anschluß an obige Beobachtungen wurde eine Anzahl pegmatitischer Apatite aus dem variszischen Grundgebirge untersucht und führte zu folgenden Ergebnissen: Apatit von Pisek in Böhmen, kurz-säulige, bläulich oder grünlich gefärbte Kristalle mit den charakteristischen Begleitmineralien Feldspat, Quarz, Glimmer, Beryll, Turmalin, Bertrandit, verhielten sich durchwegs negativ; nach Kovař [28] sind sie F-Apatite. Nach Ausglühen und Radiumbestrahlung kann man sie zur gelben Fluoreszenz bringen. Pegmatitische Vorkommen von Schüttenhofen waren schwach dumpfviolett, z. T. gelb fluoreszierend, grünliche Körner aus dem Pegmatit der Teufelsmauer bei Hohenfurt, Südböhmen, waren negativ, dagegen ein säuliger Kristall aus dem Pegmatit von Senftenberg, Niederösterreich, matt gelblich und durchsichtige, flachtafelige Kristalle auf Hessonit aus dem Pegmatit der Königsalm, Niederösterreich, leuchteten hellgelb, die Hülle stärker als der trübe Kern. Bei allen diesen Vorkommen ist somit die Fluoreszenzfähigkeit nicht prinzipiell gegenüber den erzgebir-

¹⁾ Vielleicht überdeckt durch die intensive gelbe Bande?

gischen verschieden, sie wird aber schwach bis negativ bei den älteren, trüben Kristallen und ist bei den jüngsten, durchsichtigen Kristallen analog den erzgebirgischen Vorkommen am hellsten. Auch gegenüber den Stufen von Rožna in Mähren, mit der für Zinnerzlagertstätten charakteristischen Begleitung von Topas, Wolframit und Zinnerz ist ein merklicher Unterschied nicht hinreichend genug konstatierbar, da sie gleichfalls in gelblichen bis rötlichen Farben nur schwach leuchteten; bei den wenigen untersuchten Stufen kann auch nicht gesagt werden, ob die rötliche Komponente typisch ist.

Von weiteren Vorkommen wurden, soweit sie nicht schon oben berücksichtigt wurden, nur noch wenige Stufen untersucht. Kleine, farblose, kurzsäulige Kristalle auf Quarz, Cornwall, fluoreszierten bläulichweiß, Gruppe kleiner, blaßgelblicher Kristalle mit Kupferkies und Quarz, Liskead, dumpf und schwach gelblich bis rötlichgelb, kurzsäulige, trübgrüne Kristalle mit Turmalin in Pegmatit von Ivigny bei Lyon fluoreszierten gelb (besonders die durchsichtigen Basischichten), analog den erzgebirgischen Apatiten. Kleine, langsäulige Kristalle von Långbanshyttan, eine Reihe von Apatiten aus Gellivaara und Kirunavaara zeigten Spuren rötlicher Fluoreszenz oder sie verhielten sich negativ. Negativ verhielten sich ohne Vorbehandlung die Vorkommen von Snarum, Kragerö, Arendal, Pargas, Edenville, Burgess, Renfrew u. a., welche aber, wie schon vorhin erwähnt, durch entsprechende Behandlung zur Fluoreszenz gebracht werden können. Ein magmatischer Apatit (bräunliche Säule im Ganggestein) von Forno-Predazzo zeigte erst nach dem Ausglühen schwach rötliche Fluoreszenz, ohne daß es bei der geringen Helligkeit möglich war, spektroskopisch Linien zu erkennen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es außerordentlich schwierig ist, die mannigfaltigen Fluoreszenzerscheinungen bei Apatiten verschiedener Vorkommen in ein einheitliches Schema zu bringen, obzwar eine gewisse Abhängigkeit von der Paragenese bzw. Mineralogenese unverkennbar ist. Diese Schwierigkeit liegt in der komplexen Natur der Fluoreszenz begründet, welche einerseits durch die Art der Natur der „Verunreinigungen“ bedingt ist, andererseits von physikalischen Faktoren (Einbau der Lumineszenzzentren, Stärke und Einwirkungsdauer einer natürlichen Bestrahlung, Höhe der Bildungstemperatur) weitgehend beeinflußt wird. Dies erklärt auch die Tatsache, daß oft bei demselben Vorkommen, ja bei dem gleichen Kristall, Unterschiede in der Fluoreszenzfarbe und -stärke feststellbar sind.

Es hat den Anschein, daß die Leuchterscheinungen auch in gewisser Beziehung zum geologischen Alter der Vorkommen stehen, wie das auch bezüglich der verschiedenen Thermolumineszenz alpiner, variszischer und skandinavischer Feldspate vermutet wurde [13];

doch liegen die Verhältnisse nicht klar genug auf der Hand; so bedingt das Alter die Einwirkungsdauer einer natürlichen Bestrahlung, die aber bei sonst gleichalterigen, jedoch verschiedenen Vorkommen verschieden stark sein kann. Die Bestrahlung wirkt auf die Lumineszenz- und Farbzentren der Kristalle ein, wobei eine Verfärbung infolge geänderter Absorptionsverhältnisse ihrerseits wieder die Fluoreszenz beeinflussen kann. Es besteht also eine Fülle von Möglichkeiten, die in der Natur allerdings durch das Prinzip der „natürlichen Auslese der stabilsten Zustände“ wie K. Prizibram [29] treffend sagt, eingeschränkt wird. Man hat ferner den Eindruck, daß die Mineralbildung in bestimmten Lagerstättenbereichen (z. B. Erzgebirge) unter gleichartigen und optimalen Bedingungen für die Hervorrufung einer eigentümlichen Fluoreszenz vor sich gegangen ist.

In großen Zügen lassen sich folgende Gruppen minero- bzw. paragenetisch verwandter und regionalgeologisch verschiedener Vorkommen unterscheiden: eine Reihe von grünlichen bis bräunlichen kanadischen und skandinavischen kontaktmetamorpher oder gabbropneumatolytischer Apatite (Lakeshire, Burgess, Arendal, Ødegården, Kragerø, Kirunavaara usw.) fluoreszieren im Naturzustande schwach oder gar nicht, können aber durch Einschmelzen in Boraxperlen zur blauen Fluoreszenz angeregt werden, wobei sich seltene Erden (Ce) anzeigen. Diese treten auch deutlich bei den gelbgrünen „Spargelsteinen“, besonders nach dem Glühen im Fluoreszenzspektrum hervor. Die Fluoreszenzfarbe ist dabei meistens violett. Im Naturzustande sind die pneumatolytisch-hydrothermalen, meist violett oder grün gefärbten Vorkommen des Erz- und Fichtelgebirges, ferner die violetten Kristalle von Auburn und die von Ivigny die besten Leuchter (Fluoreszenzfarbe gelb); die gleiche Fluoreszenz, aber schwächer und z. T. erst nach Vorbehandlung zeigen manche pegmatitische Vorkommen des variszischen Grundgebirges. Die farblosen Kristalle der zentral-alpinen Klüfte fluoreszieren im Naturzustande meist rötlichweiß oder gar nicht und können durch künstliche Bestrahlung zu gelber Fluoreszenz angeregt werden. Gewisse blaßviolett gefärbte alpine Stufen zeigen eine schwach bläuliche Fluoreszenz und schließlich zeichnet sich eine Gruppe zart rosa gefärbter hydrothermaler Apatite (meist aus den Alpen) durch eine ganz eigentümliche, hellviolette Fluoreszenz aus. Einen wesentlichen Unterschied zwischen F- und Cl-Apatiten, nach den Angaben der einschlägigen Handbücher, bezüglich Fluoreszenz oder Gehalt an seltenen Erden konnten wir bei dem uns zur Verfügung stehenden Material nicht feststellen.

Staffelite ergeben nur sehr schwache, bläulichweiße Fluoreszenz, manche Phosphorite schwach gelbliche. Durch Erhitzen kann hier die Leuchtfähigkeit nur wenig erhöht werden. Die Perlen sind mehr

oder weniger rötlichgelb (Mn?), seltener etwas bläulich (Phosphorit von Kalusz) im UV.-Licht. Der Gehalt an seltenen Erden ist somit, wie bekannt, sehr gering. Von A. Cossa [20] wurde Ce beim Apatit von Staffel erst nach vorhergehender Anreicherung nachgewiesen.

Über die Lumineszenz des Pyromorphites ist nur wenig bekannt. K. Keilhack [1] und C. Doelter [4] brachten einzelne Angaben über Kathodo- und Radiolumineszenz, nach E. Engelhardt [8] fluoreszierte unter der UV.-Lampe der Pyromorphit von Clemenslust bei Linz a. Rh. stark weiß (vgl. Bemerkung weiter unten) und ein Vorkommen von Rheinbreitbach gelb. Thermolumineszenz wurde von A. Köhler und H. Leitmeier [13] nicht beobachtet, was von uns neuerdings bestätigt werden konnte.

Bei flüchtiger Betrachtung hält man die Pyromorphite für Nichtleuchter, da sie oft von einer trüben Schichte umkrustet sind; die frischen Bruchflächen leuchten jedoch bei manchen Vorkommen recht gut. Es wurden Stufen folgender Vorkommen untersucht: Bleistadt, Příbram, Mies, Zinnwald, Schneeberg i. Sa., Münstertal, Braubach, Ems, Zschoppau, Clemenslust a. Rh., Banat, Bretagne, Cornwall und Pennsylvania.

Es ist bemerkenswert, daß mit vereinzelt Ausnahmen nur die braunen Kristalle leuchteten, von diesen wieder die hellbraunen weit besser als die dunkelbraunen, die ganz dunkelbraunen leuchteten auch an frischen Bruchstellen nur mehr sehr schwach oder gar nicht. Die Leuchtfarbe ist stets das gleiche Gelb bis Bräunlichgelb mit verschiedener Intensität. Von den grün gefärbten Kristallen fluoreszierten nur die Vorkommen von Clemenslust gut (gelb), ein pistazgrüner von Schneeberg i. Sa. schwächer (gelblichgrün) und je ein grüner von Příbram und vom Banat schwach (gelblich). Allen übrigen untersuchten grünen Kristallen fehlt die Leuchtfähigkeit, die Angabe einer weißen Fluoreszenz, die Engelhardt (l. c.) anführt, beruht wohl auf einem Mangel der Apparatur. Im übrigen sind die verschiedenen Lagerstätten nur wenig verschieden; so tritt das Vorkommen von Mies durch bedeutend bessere Leuchtfähigkeit gegenüber Příbram und Bleistadt deutlich hervor. Eine Sonderstellung nehmen die grünen, leuchtenden, gegenüber den sonst nichtleuchtenden grünen Kristallen ein.

Die Natur des diluten Farbstoffes ist unbekannt; es ist jedoch nach unserer Meinung die braune Farbe durch radioaktive Einwirkung entstanden (eine dunkelbraune bis schwarzbraune Färbung infolge stärkerer Einwirkung), wodurch, wie etwa beim dunklen Wölsendorfer Flußspat, die Fluoreszenz geschwächt worden ist. Die dunklen Partien sind stets auch die älteren. Ist diese Annahme richtig, so

sollten einerseits solche dunkle Kristalle durch Erhitzen lichter werden und stärkere Fluoreszenz zeigen, andererseits müßten hellbraune Kristalle nach Radiumbestrahlung dunkler werden und ihre Fluoreszenzfähigkeit verlieren bzw. es müßte diese vermindert werden. Die Versuche stützen diese Annahme. Braune Kristalle von Braubach, Nassau, mit bräunlichgelber Fluoreszenz wurden nach ganz kurzem Erhitzen heller und leuchteten nachher im UV.-Licht stärker mit satterem orange-gelb als zuvor, nach 5 Minuten Ausglühen im Gebläse wurde das Material weiß und fluoreszierte stark gelb. Umgekehrt wurde das gleiche Ausgangsprodukt nach 5tägiger Radiumbestrahlung dunkelbraunrot und fluoreszierte schwächer; ebenso verhielt sich ein heller Kristall von Bleistadt. Nach Erhitzung verschwand die Färbung ohne Thermolumineszenzerscheinung vollständig. Das ausgeglühte weiße Material wurde nach gleich langer Bestrahlung blaßviolettbraun und fluoreszierte rötlichorange.

Die ausgeglühten Kristalle von Nassau (nicht jene von Bleistadt) zeigten die Erdlinien im Spektroskop an; als Bringer des Erdengehaltes kommen wohl die Phosphatlösungen in Betracht, die zur Pyromorphitbildung Anlaß gaben. Die Tatsache, daß Pyromorphite seltene Erden enthalten, konnte somit durch die Fluoreszenzanalyse bestätigt werden, was G. Carobbi [30] auf andere Weise beim Nassauer Vorkommen bereits konstatiert hat (er fand: La, Nd, Sm, Y, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Ce).

Bei grünen, nicht leuchtenden Pyromorphiten blieb auch Erhitzung und Radiumbestrahlung ohne Einfluß; nur diejenigen, die gelbe Fluoreszenz bereits zeigten, wiesen nach dem Erhitzen eine gesteigerte Fluoreszenz auf.

Die merkwürdigen Unterschiede zwischen den braunen und grünen Varietäten spiegeln sich auch in den Boraxperlen wider; diese leuchteten bei den braunen Pyromorphiten deutlich gelblich-orange, die grünen hellila, manche, die auch sonst gelb fluoreszierten, gaben bei schwacher Sättigung etwas gelbliche Perlenfluoreszenz.

Autunit und Torbernit. Das starke Leuchten des ersteren fiel schon Keilhack (l. c.) und G. F. Kunz und Ch. Baskerville [31] auf, die Unterschiede zwischen beiden hat Gordon [32] festgestellt, was wir an einer Reihe von Vorkommen (Joachimsthal, Schlaggenwald, Johanneorgenstadt, Wölsendorf, Schwarzenberg, Schneeberg i. Sa., Frankenstein; englischen und amerikanischen Vorkommen) bestätigen konnten. Alle Autunite leuchteten intensiv gelblich-grün, Torbernite waren durchwegs negativ, nur selten zeigten sie einen hauchdünnen kräftig fluoreszierenden Belag, der wohl Autunit ist. Es gaben aber Torbernite so wie die Autunite die grün fluoreszierenden Boraxperlen mit den für Uranylsalze charakteristischen diskontinuier-

lichen Spektrum [33]. Nach E. Engelhardt (l. c.) verhielten sich Uranocircit und Zeunerit ebenso.

Wavellit verhielt sich im UV.-Licht verschieden; die meisten Vorkommen (z. B. Cerkovic, Trenic, Ivina in Böhmen) waren unabhängig von der Färbung fast durchwegs negativ, nur selten leuchteten sie bläulichweiß. Negativ waren ferner Stufen von Theiß, Tirol, solche auf Limonit von Waldgirmis, grüne und gelbgrüne von Frankenstein und Langenstriegis. Bläulichweiß dagegen leuchteten weiße Aggregate vom Gittberg bei Komarow, Böhmen, und ebensolche auf Kieselsteine von Devonshire. In diesen Fällen leuchteten aber auch nur die äußersten Schichten, die tieferen Stellen sehr schwach oder gar nicht.

Ein Zusammenhang mit dem Chemismus läßt sich nicht erkennen; bemerkenswert ist nur, daß grüne Individuen nie leuchten, und von den leuchtenden fast alle auf Kieselsteine aufsitzen. Ausheizen und Radiumbestrahlung hatte auf grüne Wavellite keinen Einfluß, weißer Wavellit von Cerkovic fluoreszierte nach Ausglühen deutlich bläulichweiß, Radiumbestrahlung blieb ohne Einfluß. Schwache Thermolumineszenz wiesen nur wenige weiße Wavellite auf, den meisten fehlt sie, den grünen stets.

Wagnerit blieb bei jeder Behandlung negativ. Auch konnte keine Thermolumineszenz (vgl. Kobell-Oebekke l. c.) festgestellt werden. Auch E. Scacchi [21] fand keine Spur von Cer-Metallen.

Triplit leuchtete vor und nach Erhitzen nicht, die Boraxperle fluoreszierte bei schwacher Konzentration orange (Mn), bei stärkerer infolge der Eisenfärbung nicht.

Herderit, farblose Kristalle von Stoneham, Maine, blieb auch nach Ausheizen und Radiumbestrahlung nichtleuchtend, zeigte jedoch bei Erwärmung auf etwa 350° ziemlich starke, lang anhaltende natürliche Thermolumineszenz, zuerst mit grünlichen, dann mit gelblichen Leuchtfarben; nach Radiumbestrahlung starke, gelbe Thermolumineszenz.

Amblygonit. Die Vorkommen von Penig im Vogtlande, von Montebras, Frankreich und Caceres, Spanien, fluoreszierten vor und nach dem Ausheizen mäßig stark bläulichweiß, ebenso war die Thermolumineszenz. Das Vorkommen von Auburn, Maine, fluoreszierte stärker und hatte eine auffallende, himmelblaue, kräftige Thermolumineszenz (vgl. [34 und 35]). Von K. Keilhack (l. c.) wurde auch Kathodolumineszenz festgestellt.

Beryllonit blieb bei jeder Behandlung, auch nach Radiumbestrahlung negativ.

Triphylin zeigte nur die orangefarbige Fluoreszenz der Boraxperle, sonst negativ wie Monazit und Xenotim, die in den blau,

fluoreszierenden Perlen die Anwesenheit seltener Erden erkennen ließen.

Childrenit leuchtete nicht, Perle bei starker Sättigung negativ (Fe), bei schwacher Sättigung orange (Mn).

Türkis soll nach E. Engelhardt (l. c.) grün fluoreszieren. Wir konnten dies nicht bestätigt finden. Nur eine Stufe von Nischapur leuchtete bläulichweiß. Die blaßgrüne (Cu) Boraxperle fluoreszierte gelbgrünlich so wie die Perlen von Cu-Verbindungen.

Als Nichtleuchter erwiesen sich ferner (ohne Vorbehandlung): Vivianit, Barrandit, Beraunit, Kraurit, Kakoxen, Libethenit, Lunnit, Ehlit, Lazulith (auch nach Ausheizen) und Messelit.

Nach Abschluß der Arbeit stellte uns Herr Zentraldirektor Dr. Ing. H. v. Karabacek noch mehrere Prachtstufen seiner Sammlung zur Verfügung und zwar: Baldaufit, Lehnerit, Wentzelit, Phosphophyllit, Reddingit und Strengit aus den phosphatführenden Pegmatiten von Hagendorf in Bayern sowie Phosphosiderit von Pleystein, Bayerischer Wald. Alle waren so wie weitere Stufen von Strengit aus Kirunavaara und Minas Geraes nebst Spencerit von Mine Salmo, Kanada, Nichtleuchter. Schwach weißlichgrün fluoreszierte dagegen eine Prachtstufe von Anapaït von Scheljesni Rog bei Anapa am Schwarzen Meere und Hopeit von Broken Hill (schwach bläulichrosa).

Für freundliche Beschaffung des Arbeitsmaterials haben wir nebst Herrn Prof. E. Dittler den Herren Zentraldirektor Dr. H. v. Karabacek, Direktor C. Reidl, Finanzrat L. Burghart, Prof. F. Brandstätter, Dr. C. Hlawatsch, Doz. L. Waldmann, A. Berger und J. Gabriel zu danken.

Nachtrag während der Korrektur.

Eine inzwischen von Frau Dr. B. Karlik ausgeführte Fluoreszenzaufnahme des Apatites von Auburn zeigte nur die gelbe Bande und keine Erdlinien (vgl. S. 89).

Ferner wurde uns eine Arbeit von St. Kreutz (Über die Lumineszenz der Mineralien in Abhängigkeit von ihrem Vorkommen und ihrer Generation; in Bull. Acad. des Scienc., Serie A, Cracovie 1933) zugänglich, in der auch die Fluoreszenz von Apatiten mit gelben, blauen und violetten Fluoreszenzfarben festgestellt wurde.

Literaturverzeichnis.

1. Keilhack, K., Z. d. Deutsch. Geol. Ges., Verh. 1898, 131.
2. Pupke, F., Die optischen Anomalien bei Apatit. Diss. Bonn, 1908.
3. Pochettino, A., Z. f. Krist. 51, 113.
4. Doelter, C., Das Radium und die Farben. Dresden 1910, 30; vgl. auch Zbl. f. Min. 1924, 421.

5. Prziбраm, K. und E. Kara-Michailowa, Sitzb. Akad. Wiss. Wien, IIa, 132, 285, 1923.
6. Sohncke, L., Sitzb. Akad. München, A, 5, 1896 und Wied. Ann. 58, 417.
7. Schmidt, G. C., Wied. Ann. 60, 740.
8. Engelhardt, E., Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultraviolettten Licht. Diss. Weida i. Th. 1912.
9. Brown, W. L., University of Toronto studies, geolog. series Nr. 35, 19, 1933.
10. Schloßmacher, K., Edelsteinkunde. B. Tauchnitz, Leipzig 1932.
11. Hegemann, Fr. und Steinmetz, H., Zbl. Min. (A) 24, 1933.
12. Trenkle, W., Ref. N. Jb. II, 170, 1907.
13. Köhler, A. und Leitmeier, H., Z. f. Krist. (A) 87, 146, 1934.
14. Haitinger, M., Mikrochemie IX, 430 und XI, 429.
15. Köhler, A. und Leitmeier, H., Zbl. Min. (A) 401, 1933.
16. Haberlandt, H., Sitzb. Akad. Wiss. Wien IIa, 141, 441, 1932 und 142, 29, 1933. Ferner — und K. Prziбраm, ebenda 142, 235, 1933.
17. Dittler, E., Mitt. d. Wiener Min. Ges. Nr. 96, 1932.
18. Dittler, E. und Hueber, H., Ann. Nat. Mus. Wien 46, 185.
19. Goldschmidt, V. M. und Thomassen, L., Vid. Selsk. skr., m. n. kl. Nr. 5, 1934 und Nr. 8, 1926.
- 19a. b. Scheerer, Th., Nyt Mag. f. Nat. 5, 308, 1848; Brögger, W. C., Z. f. Krist. 16, 70, 1890.
20. Cossa, A., Ref. Z. f. Krist. III, 447 und V, 610.
21. Scacchi, E., Ref. Z. f. Krist. V, 601, 1886.
22. Knop, A., Ref. Z. f. Krist. XI, 442, 1886.
23. Zambonini, F., Z. f. Krist. 58, 278, 1923.
24. Starynkevici, J.-Bornemann, Ref. N. Jb. (A) 26, 1926.
25. Fersmann, A., Ref. N. Jb. (A) 26, 1926.
26. Haitinger, M., Sitzb. Akad. Wiss. Wien, m. n. Kl., 142, 339, 1933.
27. Urbain, K., Ann. de chim. et phys. VIII, 18, 222, 1909.
28. Kovař, F., Z. f. Krist. 15, 463, 1889.
29. Prziбраm, K., Z. f. Phys. 68, 314, 1931.
30. Carobbi, G., Congr. Naz. Chim. pura applicata, Palermo 1926.
31. Kunz, G. F. und Baskerville, Ch., Science, Vol. 18, Nr. 468, 769, 1903.
32. Becquerel, E., Ann. chim. et phys. 57.
33. Gordon, Amer. Min. 14, 363, 1929.
34. Kobell-Oebekke, Tafeln zum Bestimmen der Mineralien, 13. Aufl. 1894, 60.
35. Görgey, R. Tscherm. Min. petr. Mitt. 26, 336.

Mineralogisches und Radiuminstitut, Wien, im Februar 1934.

Gesteinsverwitterung und Bodenbildung im Gebiet der „Terra Roxa“ des brasilianischen Staates S. Paulo.

Von Dr. Ing. **Fred. W. Freise**, Rio de Janeiro.

Mit 3 Abbildungen im Text.

Die folgende Darstellung bringt Beobachtungen, welche im Laufe einer Reihe von Jahren bei Eisenbahn-, Straßen- und Brunnenbauten, sowie bei Steinbruchsbetrieben gewonnen werden konnten. Auf geologische Vorarbeiten im eigenen Lande konnte sie nur in sehr geringem Maße fußen, da die Terra Roxa¹⁾ bisher nur von der landwirtschaftlichen Literatur berücksichtigt worden ist, wenn es sich um die Hervorhebung der hervorragenden Fruchtbarkeit und ihrer angeblichen Unerschöpflichkeit handelte.

Das Ursprungsgestein der T. R. sind Gesteine der Diabasfamilie, welche während zweier weit voneinander getrennter Perioden die triassischen „Botucatú“-Sandsteine durchbrachen oder lakolithisch in sie eindrangen. Von den Ergüssen der jüngeren Periode sind nur noch sehr geringe Reste erhalten; vor der Ablagerung der zur Kreide zu rechnenden Baurú-Sandsteine fielen sie größtenteils der Zerstörung anheim.

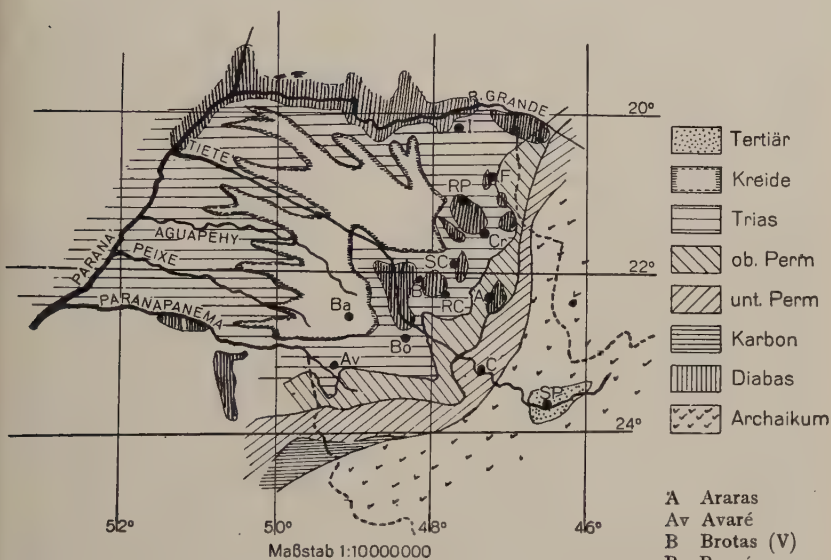
Innerhalb des Staates S. Paulo beträgt die Mächtigkeit der Diabase rd. 130 m; nach W nimmt sie allmählich zu.

Die Erosionstätigkeit der zahlreichen nach NW zum Paraná gehenden Wasserläufe hat die Gesteine in unzählige Streifen und Inseln zerschnitten, deren Gesamtfläche auf etwa 16000 qkm, d. h. rd. 6% des heutigen Staatsgebietes anzusetzen ist. Unvermischt als

¹⁾ In genauer Übersetzung müßte der landesübliche Ausdruck Terra Roxa mit „Purpureerde“ wiedergegeben werden; die Bezeichnung ist nicht korrekt, aber aus dem Schrifttum nicht auszutilgen; sie beruht auf der falschen Abhörung des zuerst von den italienischen Siedlern der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts gebrauchten Ausdrucks für Roterde (terra rossa).

In der Folge wird T. R. als Abkürzung angewendet.

„T. R. Apurada“ in situ verwittert, trägt dieser Gebietsteil der T. R. noch zu 80% seine ursprüngliche Urwaldbedeckung, der Rest ist der landwirtschaftlichen Ausnützung unterworfen. Die Fläche, auf welcher Ergebnisse der Verwitterung der Eruptivgesteine mit Nebengestein gemischt vorliegen, kann auf 148000 qkm oder rd. 55% des Staatsgebietes veranschlagt werden. Von diesem Anteil befinden sich noch etwa 20% unter ihrer ursprünglichen Waldbedeckung; vor der landwirtschaftlichen Inanspruchnahme weicht der Wald sehr rasch — jährlich um mehr als um 1% — zurück¹⁾.



Bo Botucatu C Campinas Cr Cravinhos F Franca (IV) I Igarapava RC Rio Claro (I, III) RP Ribeirão Preto (II) SC São Carlos do Pinhal SP Rão Paulo

Abb. 1. Geologische Skizze des Staates S. Paulo (nach Branner).

Die Diabase sind in fast allen Fällen mittel- bis feinkörnige, tiefdunkle, fast schwarze, matte Gesteine der typischen Zusammensetzung aus Kalk-Natron-Feldspat und Augit mit sehr wenig Apatit, wenig Magnetit und etwas häufigerem Titaneisen als Nebengemengteilen. Nur bei S. Manoel und Piracicaba finden sich durch Eintritt von Olivin, Pyroxen oder Quarz ausgezeichnete Diabase. Die Analysenextreme können durch folgende Zahlen wiedergegeben werden: SiO_2 45,92—52,36%, Al_2O_3 10,62—13,16%, Fe_2O_3 0,52—8,65%,

¹⁾ Die Signatur für Diabas ist an einigen Stellen verallgemeinert, wo der Maßstab der Kartenskizze nicht die getrennte Einzeldarstellung kleiner Komplexe gestattete. Die auf der Kartenskizze der Deutlichkeit halber nicht verzeichneten Ortsnamen sind jedem größeren Handatlas zu entnehmen.

FeO 3,87—9,33%, TiO₂ 0,23—1,14%, MnO₂ 0,04—0,44%, MgO 3,53—6,28%, CaO 5,61—10,94%, Na₂O 1,44—3,16%, K₂O 0,32—1,62%, P₂O₅ 0,18—0,47%, CO₂ Spur—0,13%, H₂O 1,33—2,72%, Spez. Gew. (Handstück 2,8—3,16; dgl. als Pulver 3,085—3,223.

Unter einzeln untersuchten Augiten zeichnet sich ein Vorkommen von Limeira durch einen hohen Gehalt an Mangan aus; seine Analyse ergab: SiO₂ 49,39%, TiO₂ 0,28%, Al₂O₃ 8,26%, Fe₂O₃ 3,77%, FeO 2,13%, MnO 9,22%, MgO 10,02%, CaO 14,81%, Na₂O und K₂O 1,34%, Glühverlust 0,74%. Spez. Gew. 3,386.

Von den Nebengemengteilen der Diabase verdient vielleicht das Vorkommen eines bereits mit bloßem Auge sichtbaren, schlanksäuligen, violettroten Apatits von S. Simão Erwähnung, dessen Analyse vollständige Abwesenheit von Cl ergab und auf die Zusammensetzung 91,25 Ca₃(PO₄)₂ und 8,33 CaF₂ nebst 0,42 (Fe, Mn)₃(PO₄)₂ zu schließen gestattete.

In den Effusivmassen der Serra do Itaquery bei Piracicaba finden sich in gelegentlich bis kopfgroßen Hohlräumen ein mit Apophyllit isomorphes Mineral von der Formel CaO·(SiO₂)₂·2H₂O, bei welchem bis zu einem Drittel des Ca durch Mn ersetzt ist, eine ziegelrote Comptonit-Varietät mit teilweisem Ersatz von Na durch K, sowie erheblichem Fl-Gehalt, ferner Desmin, Chabasit, Delessit und ein in den Formen des Phillipsit auftretendes Mineral mit Na statt K.

Klimatische Faktoren. Von dem im Jahre 1886 eingerichteten bis heute auf 72 Warten ausgedehnten Wetterdienste des Staates S. Paulo konnten die Beobachtungen von 19 Stationen für diese Arbeit in Betracht gezogen werden; soll die Wirkung des Klimas auf Gesteinsverwitterung und Bodenbildung genau erfaßt werden, so sind indes an den Zahlen der Stationen einige Korrekturen anzubringen, auf welche näher einzugehen ist.

Das Untersuchungsgebiet gehört zu der am meisten ausgedehnten der drei Klimazonen des Staates, der der Binnenhochebenen; die mittlere Jahrestemperatur liegt hier zwischen 17,3 und 20,7°, das mittlere Maximum um 29,5°, das absolute Maximum bei 38,4°. Die Jahresregenmenge beträgt zwischen 1100 und 1480 mm, von welchen 77—85% in den 6—7 Monaten der „Regenzeit“ (X—III oder IV), der Rest, auf 30—34 Tage verteilt, in den „Winter“-monaten fällt. Zu dieser von den üblichen Regenmessern registrierten Feuchtigkeitzufuhr ist eine sich diesen Meßvorrichtungen entziehende, von Ort zu Ort verschiedene, aus Tau und treibenden Nebeln herrührende Zufuhr zu addieren. Auf der Grundlage vielmonatiger Nebelwassermessungen unter den verschiedensten Verhältnissen des Geländes (Richtung, Neigung, Bewachsung, Kompaktheit) gelangte Verf. zum

Entschlusse, die „offiziellen“ Niederschlagsmengen um bestimmte Zuschläge zu vergrößern, um dieser Feuchtigkeitszufuhr, welche für die Entwicklung der Vegetation und die Gesteinsverwitterung nebst Bodenbildung durchaus nicht zu vernachlässigen ist, Rechnung zu tragen.

Einem weiteren bisher bei der Beobachtung meteorologischer Verhältnisse unbeachtet gebliebenen Umstande ist Rechnung zu tragen: Von der Gesamtregenmenge, wie sie von den Stationsregennessern aufgezeichnet wird, erreichen bei geschlossenem Urwalde höchstens 70% den Boden, während 30% der Verdunstung auf den Kronen und längs der Stämme verfallen; von diesen 70% finden rd. $\frac{2}{3}$ ihren Weg als Rieselwasser längs der Stämme zur Pfahlwurzel in den Grundwasserstrom oder längs der Nebenwurzeln in den Ernährungshaushalt des Individuums, $\frac{1}{3}$ auf Blattstreu, Dürrlinge, Humus oder dgl. auftreffend, dient z. T. der Verdünnung und der Abförderung der bei der Vergärung der Verfallmassen sich bildenden niederen Fettsäuren, von welchen die Vorbereitung der Bodenumsetzung an der Spitze der Saugwurzeln erwartet werden darf, z. T. wird es, in lockerer Bindung dem Ligninanteil der Verfallmassen angeschlossen, keimenden Samen zur ersten Nahrung, z. T. gerät es als „Schwarzwasser“ in den Untergrund. Soweit das Stammrieselwasser auf vermodernden Wurzeln absinkt, werden Lignin, Humussäuren, Lignohumate zur Bildung chemisch aktiver Untergrundwässer zur Anförderung gebracht, daneben entsteht durch Spaltpilzarbeit am Holzgummi Milchsäure als Verwitterungsagens oder Reaktionsbeschleuniger für von anderer Seite eingeleitete Gesteinsverwitterungsvorgänge; soweit es auf lebenden Wurzeln zum Versinken kommt, ist es — wohl zum größten Teil — Nahrungswasser, oder aber es ist, und zwar rein mechanisch wirksam, für die Vergrößerung der Gesteinszerklüftung oder im Gebiete des Feinbodens für die bisher z. T. unvollkommen erklärten Erscheinungen des „subsilvinen Erdfließens“ verantwortlich zu machen.

Auch die Zahlen betreffend die Verdunstung bedürfen erheblicher Korrekturen, ehe sie zur Beurteilung des Klimas Verwendung finden können, sind sie doch unter Umständen festgestellt, welche den wirklichen Verhältnissen durchaus nicht entsprechen. Aus einer ziemlich großen Reihe von Beobachtungen, die sich nicht nur auf das hier betrachtete Gebiet der T. R. bezogen, sondern die verschiedensten Gesteins-, Boden- und Bewuchsverhältnisse zum Gegenstand hatten, ergibt sich, daß die Verdunstungshöhen für Grasböden zu 0,78—0,90, für mit nur mäßiger Fallaubschicht bedeckten Boden unter mittelhohem Buschwerk zu 0,65—0,78 und für dichten Urwald mit gutem Kronenschluß zu 0,37—0,52 der Stationswerte der üblichen Ver-

dunstungsmesser veranschlagt werden können; daß die Korrekturen mit diesen Faktoren nur an größeren, etwa monatlichen Reihen von Beobachtungen anzubringen sind, darf als selbstverständlich wohl unerwähnt bleiben.

Für einige wichtige Untersuchungspunkte des Gebietes sind in der folgenden Tabelle 1 die wesentlichen Daten für die Beurteilung des Klimas zusammengestellt.

Zusammenfassend kann das Klima des T. R.-Gebietes des brasilianischen Staates S. Paulo als mäßig feucht und mäßig warm bezeichnet werden; die Unterschiede zwischen „nasser“ und „trockener“ Jahreszeit sind für einen großen Teil des Gebietes verwischt.

Der Gang der Gesteinsverwitterung ist um so besser zu beobachten, je weiter man von SO nach NW auf dem sich allmählich er-

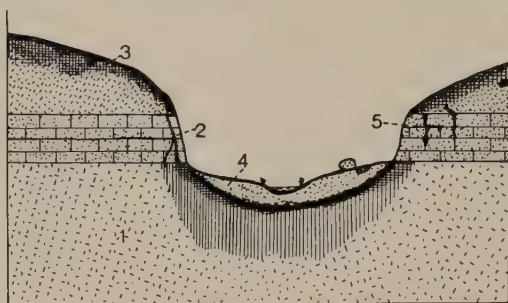


Abb. 2. 1. Diabas, 2. Botucatusandstein, 3. Terra Roxa auf ursprünglicher Lagerstätte, 4. T. R., gemischt mit Trümmern aus 2, 5. Verkieselung der Sandsteine durch Sickerwasser.

niedrigenden Gebiete fortschreitet; in den Urwaldgebieten des NW erscheinen auf den rings von Flußläufen abgegrenzten Teilen der Hochebene¹⁾ Profile ähnlich Abb. 2. Die Stärke der Verwitterungsschicht beträgt zwischen 11,0 und 22,0 m, im Mittel 16,5 m; die Extreme bleiben hinter den in

den archaischen Granit-Gneisgebieten durchschnittlich beobachteten 55 m Verwitterungsrinde erheblich zurück. Die allerersten Stufen der Verwitterung sind nur an seit Jahrzehnten nacktem Gestein sichtbar; die Messung des Fortschrittes der Verwitterung ist nur dort möglich, wo Steilheit eines Hanges das Verbleiben der Verwitterungsergebnisse auf lange Zeit nicht gestattet. Die Verwitterung beginnt mit einer Aufhellung oder einem Fleckigwerden des Gesteines durch Bräunung der Augite und Trübung der Plagioklase, sowie der Bildung von haar- bis mm-starken Rillen, als deren Erzeuger die auch bei minimalster Flechtenvegetation herabfließenden organischen Säuren mit großer Angriffskraft anzusprechen sind. Das Ca wird lange vor der Mg gelöst; sehr frühe kommt auch bereits SiO_2 in Lösung, wie Opalhäutchen und -adern in

¹⁾ Die größeren heißen Chapada oder Chapadão, die kleinen Chapeo de Sol (Sonnenschirm); letztere haben oft nur wenige Hunderte von Metern Umfang, und ihre Kuppen sind allseits gerundet

Tabelle 1.
Klimatische Faktoren.

	Franca	Ribeirão Preto	Mattão	São Carlos do Pinhal	Brotas	Arabas	Rio Claro	São Manoel	Campinas
Beobachtungsstellen .	4	7	3	8	5	7	6	4	5
Mittlere Höhen der Beobachtungsstellen m ü. N. N.	990	550	570	850	640	600	585	660	680
Jahresniederschläge in mm, an der Wetterstation	1336	1400	1320	1480	1334	1250	1348	872	1400
Jahresniederschläge im Urwald, mm (N_w)	1605	1750	1645	1785	1667	1565	1660	1005	1678
Regentage im Jahr lt. Stationsmessung . .	109	175	113	103	104	101	107	79	122
Regen-, Tau- u. Nebel-Tage	144	195	156	157	148	140	152	115	158
Verdunstung in mm, an der Station gemessen	929	759	710	960	692	623	826	835	522
Tatsächliche Verdunstung, im Wald gemessen (V_w), mm .	565	555	475	635	600	455	520	440	365
Mittlere Jahrestemperatur, °C.	19,8	17,1	20,5	19,8	19,9	19,6	20,7	20,0	19,8'
Langsche Regenfactoren	67	82	64	75	67	64	65	44	70
Verhältnis $N_w : V_w$	2,84	3,15	3,46	2,81	2,78	3,44	3,19	2,28	4,6

den Spältchen zeigen¹⁾. Wegen der allgemeinen Richtungslosigkeit der Diabasgemengteile und wegen des energischen Aufquellens der äußeren Plagioklassschichten erleidet das Gestein plötzlichen Kohäsionsbruch und zerfällt zu Splitterschutt, im Gegensatz zu Granit und Gneis, welche nur nach und nach ihre Kohäsion verlieren und zu Schalen zerfallen. Das Aufquellen, wobei Volumvergrößerungen bis zu 8% beobachtet werden können (Laboratoriumsversuch an zollstarken Diabasplatten), verläuft proportional der Bildung von Ton-

¹⁾ Bei Botucatú fand Verf. bis nußgroße Brocken vom Aussehen echten Milchopals in splitterigem Gesteinsschutt; durchgeschnitten zeigten sie um angewitterte Diabaskerne 2—8 mm starke SiO_2 -Schichten mit 2,66% Al_2O_3 , 0,72% Fe_2O_3 , 4,25% MgO , 0,55 CaO und Spuren von Mn als Färbesubstanz. Die Deckschicht wird, im Dünnschliff mit Wasser befeuchtet, bis auf einzelne Adern und Inseln durchscheinend bis durchsichtig.

erdehydrat und der Karbonatisierung der Alkalien und alkalischen Erden; die Hydrolysisierung des Na-Gehaltes eilt der des Ca-Gehaltes weit voraus, so daß sich u. U. oder fast gänzlich Na_2O -freie Zersetzungsprodukte mit noch größtenteils erhaltenem Gehalt an Ca finden. Im Einklang hiermit steht die Beobachtung, daß albitreichere Plagioklasvarietäten, z. B. die von Arabas, erheblich schneller der Zerstörung unterliegen als solche mit erheblicherem Anorthitgehalte. Der Gesteinsschutt zerfällt sehr schnell und ohne Zurücklassung von größeren Trümmern zu Pulver; bestimmte Zwischenstufen der Zersetzung lassen sich überhaupt nicht festlegen; vielleicht würden ausgedehnte Laboratoriumsuntersuchungen hier nähere Aufschlüsse geben¹⁾.

Die mechanische Gesteinszerstörung erfaßt rd. 1,30—1,65 kg/qm/Jahr, wodurch die Gesteinsfront da, wo der gebildete Schutt frei abfallen kann, jährlich um 0,5—0,9 mm zurückverlegt wird; die chemische Arbeit verfrachtet jährlich rd. 0,6 kg Gestein/qm; wo außer den anorganischen Lösemitteln noch organische Säuren aus Wurzelabscheidungen wirken, verdoppelt bis vervierfacht sich die Menge des chemisch verarbeiteten Gesteins. Das Raumgewicht des Gesteins vermindert sich bis auf 2,15—2,44, die Druckfestigkeit sinkt von 2350—2680 kg/cm² (für frischen Diabas) auf 1400—1550 kg/cm² für Gestein mit milchig getrübten Plagioklasen und 680—770 kg/cm² für Gestein mit bereits gebräunter Rinde. Auf Hängen von 36—40° Neigung wandert der Schutt jährlich, Durchnässung von mindestens 25 Vol.-% vorausgesetzt, um 0,2—6,0 dm/Jahr; diese Wanderung hat eine natürliche Aufbereitung der Gemengteile zur Folge, außerdem lockert sich der Boden, die Filtrierung der Niederschläge wird erleichtert, die Absenkung der Pfahlwurzeln und die Ausbreitung des Haarwurzelsystems wird begünstigt. Nicht wandernde Böden zeigen demgegenüber schnelleres Kompaktwerden; charakteristisch für sie sind in vielen Parzellen des untersuchten Gebietes 10—30 cm mächtig werdende oolithische Bildungen um einen Kern von Augit oder Kieselsäure von Erbsen- bis Kirschengröße, hellroter Farbe, vollkommener Kugelgestalt und der Härte 2—2,5, die aber beim Austrocknen der Härte 6 Platz macht, wobei ein geringes Schrumpfen eintritt. Die Körner bestehen von innen nach außen aus 0,05—0,2 mm starken Schichten von Tonerdehydrat, Chaledon, Eisen(und Mangan-)hydroxyd, gelegentlich auch Kalk- und Magnesiumkarbonat. Für mehrere Beobachtungspunkte, welche eine Reihe von Jahren hindurch be-

¹⁾ Wiederholt konnte beobachtet werden, daß frisch gefallene Halden von nuß- bis faustgroßem Gesteinsschutt innerhalb von wenigen Wochen um 80 bis 90% ihres Bestandes vermindert werden, ohne daß sie von mehr als treibenden Nebeln oder Tau belegt worden wären.

sucht werden konnten, ist es dem Verfasser wahrscheinlich geworden, daß diese Bildungen dauernd an der oberen Seite durch Bodenlösungen abgetragen und nach unten hin mit der Gesteinsverwitterung fortschreitend erneuert werden. Eine Verkittung der Einzelkörner wurde nur in drei Beobachtungsstellen festgestellt; Fundstücke solcher Fälle zeigten ein Bindemittel von 80% $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit 15,80% SiO_2 und 4,18% CaCO_3 . Ihre Zusammensetzung kann mit folgenden Zahlen belegt werden.

	Unverkittet, von Araras	Verkittet, von R. Claro	im Zerfallen, von S. Manoel
CaCO_3	43,48	42,15	21,32
MgCO_3	2,66	4,18	2,13
Tonsubstanz	8,88	12,62	4,17
$\text{Al}(\text{OH})_3$	7,73	18,14	11,55
SiO_2 jeder Art	16,22	11,05	18,36
Fe_2O_3 (MnO_3 , TiO_3 i. Sp.) . .	11,26	6,37	7,15
H_2O	9,71	5,50	CO_2 12,33 H O 32,79
	99,94%	100,01%	99,90%

In den Gang der Gesteinsverwitterung unter einem Meter Tiefe wurde durch zahlreiche Brunnenneuanlagen und Befahrungen bestehender Anlagen Einblick gewonnen; hierbei wurden Teufen bis zu 32 m erreicht. Außerdem wurde an einer größeren Zahl von Punkten innerhalb von Urwaldkomplexen verschiedener Größe während der eigentlichen „Regenzeit“ die Beschaffenheit des Niederschlagswassers vor der Einwirkung auf das Grundgestein in primitiven brunnenähnlichen Bodenaushüben periodisch untersucht; die meisten dieser Probenahmestellen haben allerdings nur eine als „mäßig genau“ zu bezeichnende Feststellung gestattet. Selbst unter diesen einschränkenden Umständen muß die Beschaffenheit des „Roh“wassers auffallen und zwar durch den erheblichen Gehalt an freier Kohlensäure. Nur 8,3% aller — sich im Laufe der Zeit auf mehrere Hundert belaufenden — Messungen ergaben weniger als 10 cm^3/L Wasser, 23,2% wiesen 10,01—20,0 cm^3 , 38,1% von 20,01—30,0 cm^3 , 19,1% von 30,01—40,0 cm^3 , 11,3% von 40,01—50,0 cm^3 , 1,3% von 50,01—100,0 cm^3 und 11,3% mehr als 100,01 cm^3 CO_2 . Der weitaus größte Teil dieser Gasladung ist von den Niederschlägen der durch die Wurzelatmung in die Bodenluft gelangenden CO_2 entnommen worden; geringe Mengen sind aus der Atmosphäre mitgebracht worden. Über die Menge der aus der Wurzelatmung in die Bodenluft gelangenden CO_2 verschafften einige Versuche Klarheit: für niedrige Vegetation mit einem Trockengewicht von 500—650 g je qm konnte die in 24 Stdn. aus 100 g auf Trockengewicht berechneter Wurzelsubstanz aus-

geatmete CO_2 -Menge zu durchschnittlich 14,5 g berechnet werden; die aus vollentwickeltem Urwalde — der hier in Frage stehende Urwald ist als lichter mit rd. 60 t oberirdischer Holzmasse und rd. 15 t Wurzelmasse, von welcher etwa 40% lebend sind, anzusprechen — entwickelte CO_2 -Menge kann je qm für 24 Stdn. auf 230—350 g angesetzt werden¹⁾.

Gegenüber der CO_2 -Fracht ist die Menge anderer Gase, z. B. wenige ccm NH_3 oder HNO_2 , als unbedeutend zu vernachlässigen.

Stets findet sich Milchsäure in frischen absinkenden Urwaldbodenwässern, worauf bisher m. E. noch nicht aufmerksam gemacht wurde. In Sickerwässern aus unberührtem Urwalde fanden sich Gehalte von 0,72—2,23%, in Wässern von zum größten Teile von seinen Großwurzeln befreitem Kaffeepflanzungsboden noch solche von 0,09 bis 0,18%. Die Entstehung der Säure ist wohl eindeutig aus der Vergärung des Holzgummis durch Spaltpilze herzuleiten; ihre Existenz ist anscheinend nur in tieferen Bodenschichten mit fehlendem oder mangelhaftem Sauerstoffzutritte gewährleistet, da sie anderswo schneller Zerstörung anheimfällt, als deren Endergebnisse CO_2 und H_2O erscheinen. Für höhere noch der Durchlüftung zugängliche Schichten erscheint die Säure demnach lediglich als Lieferer von CO_2 ; wieviel von ihr in einem bestimmten Bodenprisma überhaupt zum Angriff auf frisches Gestein kommt, ist wohl kaum festzustellen. Soweit Kleinversuche im Laboratorium eine Interpretation von Verhältnissen im Untergrund zulassen, scheint dem Verfasser, daß der Milchsäure in erster Linie die Rolle eines Reaktionsbeschleunigers zugeschrieben werden muß²⁾.

Im Vergleich zur Tätigkeit der Kohlensäure tritt die Wirkung der Humusstoffe sehr weit zurück; was in dem hier behandelten Gebiete beobachtet werden kann, ist durchaus nicht zu vergleichen

¹⁾ Die Menge des Unterholzes beträgt für das lichtarme Innere eines geschlossenen Bestandes etwa 5%, für die Randzonen etwa 15% dieses Betrages.

²⁾ Im Laboratoriumsversuche unterliegen die verschiedenen in den untersuchten Gesteinen vorhandenen Elemente dem Angriffe der Milchsäure in nachstehender Reihenfolge: K, Na; Fe, Mn; Mg, Ca, Ba; Al. Die auf größeren Plagioklaskristallen zu findenden getrübten oder schwach wachsglänzenden Überzüge sind nur in seltenen Fällen aus kolloidem Al_2O_3 , viel öfter aus Laktat gebildet; bei den Augiten zeigt sich der Säureangriff in Gestalt einer feinen Riefung oder Aderung. Diabasprismen, in für Milchsäurelösung neutraler Atmosphäre verschiedenen Verdünnungsgrades mit wiederholt destilliertem Wasser ausgesetzt, ließen bereits nach 36 Stdn. deutliche Verluste von Alkali, Fe und Ca nachweisen (Lösung 1 : 500); in weiteren Versuchsreihen ergab sich, daß in 32 Tagen 13,50% des nachgewiesenen Alkaligehaltes durch die Einwirkung einer 1 : 1000 verdünnten Lösung von Gärungsmilchsäure in mehrfach dest. Wasser entfernt worden waren, während vom Eisengehalte 3,82% und vom Ca-Gehalte 0,67% in Lösung gegangen waren.

mit Messungen und Deutungen, wie sie das Granit-Gneisgebiet, z. B. der Staaten Minas Geraes oder Rio de Janeiro, gestattet. Die jährliche Verfallmasse kann auf 6—8% des Vegetationsgewichtes oder auf etwa 4500—6000 kg/ha angesetzt werden; 70—80% hiervon verwandeln sich in sehr kurzer Zeit in Gase und niedere Fettsäuren, deren Wirkung, sofern diese Vergärungsprodukte überhaupt nicht in die Luft diffundieren, in den obersten Bodenschichten stecken bleibt; der Rest größtenteils von den unterirdisch verfallenden Vegetationsbestandteilen herrührend, findet sich in den geringen Zahlen der Bodenanalysen, unter welchen Befunde von 0,7—0,9% an „organischer Substanz“ schon zu den erwähnenswerten Ausnahmen gehören. Die Ausbildung von „Schwarzwässern“ wie sie das Granit-Gneisgebiet des landwirtschaftlich bedeutenden Teiles der Atlantikstaaten des Landes zu zeigen vermag, gehört im hier betrachteten Teile zu den Ausnahmen: nur vier auf ihr Vorhandensein hindeutende Ortsbezeichnungen (rio oder ribeirão preto, negro, pardo oder ihre indianischen Äquivalente werden registriert, während z. B. ein gleichgroßer Teil des Granit-Gneisgebietes deren 32 aufweist.

In der (sehr spärlichen einheimischen) Literatur wird der Prozeßkomplex bzw. das Gesamtergebnis der Gesteinsumsetzung in dem hier besprochenen Gebiete als Lateritverwitterung bzw. Laterit oder Bauxit bezeichnet, sofern überhaupt zu einer Namengebung geschritten wird; diese Benennung entspricht durchaus nicht den wirklichen Verhältnissen, denn aus der überwiegenden Mehrzahl der Aufschlüsse läßt sich eine Überlagerung oder Überschneidung und Vermischung einer Tonerdehydrat- und einer Ton(Kaolin-)verwitterung mit wechselnden Anteilen der beiden Modalitäten und mit gelegentlich deutlicher Periodizität herauslesen. Wenn die Befunde der mechanischen und chemischen Analyse mit den durch die örtlichen Verhältnisse gegebenen Durchfeuchtungsbedingungen und mit den heute vorhandenen oder aus sicheren Anzeichen zu rekonstruierenden früheren Bodenbedeckungen koordiniert werden, so ergibt sich folgender, ausnahmslos geltender Satz hinsichtlich der Verteilung von Tonerdehydrat- und Tonverwitterung: Überall dort und immer wenn ein starker Angriff von reaktionskräftigem Wasser auf das Gestein möglich ist, führt die Verwitterung zur Bildung von Tonerdehydrat; unter der Inzidenz geringer Mengen oder reaktionsschwachen Wassers tritt Tonverwitterung in die Erscheinung. Unter den in der Jetztzeit herrschenden Verhältnissen des Klimas und der Bodenbedeckung fällt der Bereich der Tonerdehydratverwitterung mit derjenigen Zone zusammen, in welcher mindestens 900 mm jährlicher Niederschläge auf die Ge-

steinsfront angreifend wirken können. Niederschlags-ärmere Gebiete oder Zeiten bringen Tonverwitterung zur Erscheinung.

Echte Kaolinite sind nur von der Umgebung von S. Manoel bekannt geworden; sie zerfallen zum größten Teile bröcklig und entsprechen mit 30,5% Al_2O_3 und 46,5% SiO_2 der theoretischen Zusammensetzung. Was sonst gefunden werden kann, sind ausschließlich wasserhaltige Tonerdesilikatgele von wechselnder Zusammensetzung, die z. T. zerbröckeln, z. T. plastisch werden. Größere Zusammenhäufungen, welche eine industrielle Verwertung auf lange Zeit ermöglichen würden, sind bisher noch nicht gefunden worden; gelegentlich sind kleine Lager ausgehoben worden, um hochplastischen Kaolinen fremder Herkunft als Zumischung zu dienen.

Das Ergebnis der Tonerdehydratverwitterung geradezu als Laterit zu bezeichnen, wurde vermieden, weil keine der im Schrifttum zu findenden Beschreibungen des Laterit auf das Ergebnis des Umsetzungscomplexes paßt; namentlich die bei anderen tropischen Lateriten gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Struktur, des Lagerhorizontes, der Bildungszeit und des etwaigen Fortschreitens der Bildung weichen durchaus von dem hier Beobachteten ab. Im Einzelnen gilt hierüber folgendes.

Von einer Erhaltung der Struktur des Muttergesteins ist nie etwas zu sehen: im Aushube eines Brunnens erweist sich das Gestein in bergfeuchtem Zustande als mit der Breithaue gewinnbar; gelegentlich werden kopf- bis eimergröße härtere Knollen gefunden, die von den Arbeitern als „Canga“ (Köpfe) bezeichnet werden¹⁾ und konzentrischen Bau aufweisen, indem sie um einen — oft noch in seinen Einzelheiten deutlich erkennbaren — Diabaskern mm-starke Wechsel-schichten von Kieselsäure (als Opal, Tonerdehydrat und Eisenhydroxyd zeigen; ihre Oberfläche ist mit seichten napfförmigen Vertiefungen bedeckt. An der freien Luft dunkeln die Knollen nach und erleiden geringfügige Schrumpfung. Die Zusammensetzung ist sehr wechselnd und kann durchschnittlich mit folgenden Zahlen beschrieben werden:

Al_2O_3 10,25—24,55 %, SiO_2 21,35—28,75 %, Fe_2O_3 15,10—22,55 %, MnO_2 0,62—1,52 %, TiO_2 0,15—0,45 %, P_2O_5 0,27—0,62 %, H_2O 2,85—4,25 % (ermittelt aus 22 Mustern).

Sehr bemerkenswert ist, daß die nach der Abteufung des Brunnens der Luft zugänglich gewordene Gesteinsoberfläche (Brunnenwand)

¹⁾ Nicht zu verwechseln mit der z. B. aus Diamantina, Minas Geraes, bekannten „Canga“, welche Eisenminerkonglomerate mit kieseligem oder vererztem Bindemittel darstellt.

nach und nach bis zu einem hohen Grade — innerhalb von einigen Jahren bis zum Funken am Gezähstahl — an Härte zunimmt, wobei sie zugleich dunkler wird. Unter der ständigen Wasseroberfläche des Brunnens wird eine derartige Härtezunahme nur in sehr geringem Grade beobachtet. Wird z. B. für einen Straßenanschnitt derartiges Gestein der freien Atmosphäre ausgesetzt, so läßt sich beobachten, daß der Verhärtungsprozeß in den ersten 2—3 Jahren etwa einen Zoll Tiefe der Wand ergreift und danach je Jahr etwa 1—1,5 mm weiter nach innen wandert. An mehreren Punkten wurden vollkommen lotrechte Einschnitte von 40—50 Jahre Alter besichtigt, welche mit einer 65—80 mm starken, fast schwarzen, unter dem Stahl funkenden Kruste bedeckt waren, auf welcher sich auch nicht die geringste Vegetation angesiedelt hatte. (Auch das durch die Brunnenteufung gewonnene Material erhärtet an der Luft; aus zerkrümeltem Material durch Einschlagen in Holzformen hergestellte Formlinge erlangten, wenn noch bergfeucht geformt, innerhalb von 4 Wochen Druckfestigkeit von 205—365 kg/qm.)¹⁾

Dem Einflusse der Atmosphärien widersteht das Krustenmaterial anscheinend sehr lange; nur an einer Stelle, bei Cravinhos, wurde in einem Eisenbahneinschnitte bei 11 m unter Terrainoberfläche eine mit flachen Zellen bedeckte Krustenfläche, etwa 40 Jahre alt, gefunden; nach allem Anschein handelte es sich hier um eine Gesteinsfläche, welche dauernd oder sehr oft dem Wechsel von intensiver Sonnenbestrahlung und kaltem plötzlichem Regen ausgesetzt war.

Die Deutung des Übergangs von bergfeucht-weichen zu trockenharten Schichten begegnet einer Reihe von Schwierigkeiten, da das „Bindemittel“ sich nur in sehr seltenen Fällen in solcher Stärke zeigt, daß es deutlich vom eigentlichen Gestein getrennt der Analyse zugänglich wird (hier kommen nur mikroanalytische Verfahren in Frage). Wo eine derartige Bestimmung möglich war, führten die Zahlen in einem Falle auf durch Eisen verunreinigte Kieselsäure, in vier Fällen aber auf ein durch SiO_2 und Fe_2O_3 verunreinigtes Tricalcium-Aluminat (mit den Durchschnittswerten 36,06% Al_2O_3 , 60,48% CaO , 1,22% SiO_2 und 2,24% Fe_2O_3 als Binde- und Erhärtungsmittel. Ob überhaupt nur diese beiden Verbindungen in Frage kommen und welche besonderen Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein Erhärtungs- und Krustenbildungsprozeß vor sich geht, ist einstweilen noch dunkel.

Neben diesen sich durch den Wechsel der Härte auszeichnenden Ergebnissen der Tonerdehydratverwitterung kommen übrigens in manchen Aufschlüssen auch dichte und in ihrer Festigkeit beständig

¹⁾ Im Feuer zerfallen derartige Formlinge schon vor dunkelster Rotglut.

bleibende als „Laterit“ angesprochene Massen vor, bei welchen ebenso wie bei den vorher behandelten nichts mehr von einer ursprünglichen Struktur des Muttergesteins zu bemerken ist. Über das Verhältnis der erhärtenden zu den nicht erhärtenden ihrer Menge nach kann nichts ausgesagt werden.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung weichen die Tonerdehydratgesteine weit voneinander ab; die beifolgende Tabelle 2 gibt eine Reihe von Analysen, größtenteils von Funden, welche sich noch auf der Stelle der Entstehung befinden. In einem besonderen Tabellenteil sind Analysen von Tonerdehydratmassen zusammengestellt, welche bereits dem Transport und der Umlagerung unterworfen worden sind. Während die des ersten Tabellenteiles zugrunde liegenden Vorkommen in sich größere Gleichmäßigkeit zeigen, lassen die Vorkommen des zweiten Tabellenteiles eine solche vermissen, weil ihr Material z. T. mit Sandsteinen der Botucatúserie vermischt wurde. Einige dieser Vorkommen haben vor einigen Jahren die Aufmerksamkeit der chemischen Technik des Staates S. Paulo auf sich gelenkt, weil man in ihnen echte Bauxite zu sehen vermeinte. Es handelt sich indes nur um Verkittung von Sandstein aus der Zerstörungszone durch SiO_2 , Fe- und Al-Oxyhydrat, oft unter ziemlich regelmäßiger Aufeinanderfolge der Schichten und unter Ersatz des ursprünglichen kalkigen oder tonigen Sandsteinbindemittels durch zugewandertes Material. In der Bauschanalyse geben diese manchmal zu sehr ansehnlichen Blöcken zusammengekitteten Körper, denen man gleichfalls den Namen „Canga“ (s. o.) gegeben hat, Gehalte an SiO_2 von 22—32%, von Al_2O_3 von 33—50%, an Fe_2O_3 von 17—30%, an Ca- und Mg-Karbonat von 8—14%, an TiO_2 von 0,5—1,5%; Mangan findet sich als färbende Substanz. Zur Gewinnung von Tonerdeverbindungen haben sich diese Massen, schon wegen ihrer sehr erheblichen Härte, als durchaus ungeeignet erwiesen.

Der Anteil der Tonerde, welcher in Verbindungen festgelegt ist, auf welche die Bezeichnung Bauxit mit einigem Rechte Anwendung finden könnte, ist vielleicht nicht gering; wegen des Fehlens einer systematischen geologischen Landesaufnahme und der alleinigen Konzentrierung der Aufmerksamkeit auf den Großpflanzungsbetrieb sind bisher nur sehr wenige Vorkommen bekannt geworden. Einige dieser, ihre Entdeckung dem Zufall verdankenden Vorkommen liegen in der Umgebung von Ribeirão Preto. In einigen nesterähnlichen Ausfüllungen flacher Mulden erreichen dieselben bei 1,5—3,5 m Mächtigkeit, unter Deckschichten von 8—12 m Mächtigkeit liegend, eine Oberflächenausdehnung von 150—600 qm; die tiefroten oder braunen Ausfüllungsmassen sind von sehr ungleichmäßiger Zusammensetzung, und für manche Lagerstättenteile gewinnt es den Anschein, als sei

Tabelle 2.
Analysen von Tonerdehydratgesteinen.

	Sicher auf ursprünglicher Lagerstätte vorkommende Gesteine					Bereits umgelagerte und vermischte Tonerdehydratgesteine					
	I.	II.	III.	IV.	V	Ia.	IIa.	IIIa.	IVa.	Va.	VIa.
Al ₂ O ₃	49,88	46,45	45,83	46,36	50,21	47,01	41,39	36,25	51,45	31,66	28,19
Fe ₂ O ₃	18,31	16,73	17,74	21,31	17,95	3,72	8,55	11,47	4,67	20,72	14,16
H ₂ O	26,46	24,36	26,25	24,05	25,39	21,88	18,50	13,55	14,55	30,94	15,78
CaO	0,17	0,65	0,49	—	0,18	0,60	0,91	1,14	1,17	1,06	0,88
MgO	0,05	—	0,20	—	0,07	0,09	Spur	0,06	0,12	Spur	0,11
SiO ₂	4,83	11,66	6,88	5,91	6,22	22,58	30,03	34,13	25,62	10,70	39,41
K ₂ O und Na ₂ O . .	—	—	0,45	—	—	0,60	0,12	0,49	1,14	0,23	0,29
TiO ₂	0,28	0,13	2,12	1,35	Spur	1,55	Spur	2,14	0,63	3,38	Spur
Summen	99,98	99,98	99,96	99,98	100,02						
Spez. Gew.: 2,35—2,83 Härte in trocken. Zust.: 4—6,5					CO ₂ . . . Humus- subst. .	1,35	0,50	0,61	0,59	0,98	0,18
					Summen	0,63	Spur	0,19	Spur	0,35	1,01
						100,01	100,00	100,03	99,94	100,02	100,00

Spez. Gew.: 2,02—2,30; Härte in trocken. Zust.: 3—4.

Entnahmestellen der Proben: 0,5—0,8 m über dem unzersetzten Urgestein bzw. bei den Proben Ia—VIa über der zunächst liegenden in ursprünglicher Lagerung befindlicher Schicht; Tiefen der Entnahmestellen zwischen 15 und 20 m.

Fundpunkte: I. bis V. s. Karte; die Proben Ia. bis Va. stammen jeweils aus der Nähe. VIa. wurde bei Cravinhos genommen. Die Proben I. bis V sind aus Urwaldungen entnommen.

Entnahmestellen der Proben: 0,5—0,8 m über dem unzersetzten Urgestein bzw. bei den Proben Ia—VIa über der zunächst liegenden in ursprünglicher Lagerung befindlicher Schicht; Tiefen der Entnahmestellen zwischen 15 und 20 m.
Fundpunkte: I. bis V. s. Karte; die Proben Ia. bis Va. stammen jeweils aus der Nähe. VIa. wurde bei Cravinhos genommen. Die Proben I. bis V sind aus Urwaldungen entnommen.

bereits eine Umlagerung erfolgt. Die Analysenwerte liegen innerhalb der folgenden Grenzen:

Al_2O_3	39,68—58,82%	TiO_2	0,16—2,35%	} anscheinend in Neubildungen von Silikaten vorliegend.
Fe_2O_3	5,18—11,63%	CaO, MgO	0,11—0,48%	
SiO_2	4,44—14,86%	$\text{K}_2\text{O, Na}_2\text{O}$	Spur—0,91%	
H_2O	23,36—32,63%			
P_2O_5	0,05—0,25%			

Gegenüber anderen Bauxiten zeichnen sich die hier erwähnten durch eine große Härte aus; Verarbeitungsversuche in kleinem Umfange sind zur Zeit in S. Paulo in Entwicklung.

Der Vollständigkeit halber muß noch auf die Bildung von ortsteinartigen, nicht selten tonerdehydatreichen plattenförmigen Ablagerungen hingewiesen werden, welche sich in fast allen umgelagerten Terra-Roxa-Vorkommen finden, woselbst sie einen nicht unbeträchtlichen Teil des in Lösungen umlaufenden Eisengehaltes zeitweilig festlegen. Von echtem Ortstein sind die (selten stärker als 3—4 cm werdenden) Abscheidungen durch die völlige Abwesenheit von Humussubstanz unterschieden; es scheint, daß sie auf die Tätigkeit von Eisenbakterien zurückzuführen sind. Ihre Zusammensetzung kann mit folgenden Zahlen beschrieben werden:

SiO_2	55,37%	$\text{K}_2\text{O und Na}_2\text{O}$	4,52%
Al_2O_3	10,62%	P_2O_5	0,16%
Fe_2O_3	18,44%	CO_2	2,88%
MnO	0,11%	Feuchtigkeit	7,32%
CaO	0,17%		
MgO	0,44%		100,03%

Sie bieten dem Wurzeldurchtritt nur für kleine Pflanzen nennenswerte Hindernisse, werden aber von den Saugwurzelnetzen meist begierig aufgesucht, da sie einen bedeutenden Nährstoffvorrat enthalten. Für die Kulturpflanzen kommen die Vorkommen nur dort in Betracht, wo ein Untergrundbearbeitungsgerät die Schichten aufzubrechen vermag, d. h. wo diese nicht tiefer als 0,8—1,0 m anstehen; dies ist aber nur selten der Fall.

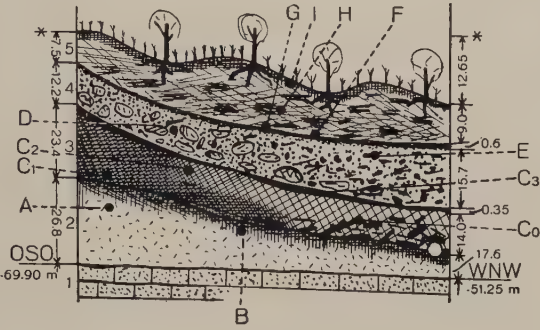
Hinsichtlich der Bildungszeit und des Fortschrittes in der Entstehung der von der einheimischen Literatur als Laterit oder Bauxit, von uns neutral als Tonerdehydrat bezeichneten Schichtenfolge müssen wir uns kurz fassen. Daß die Bildung in der Jetztzeit fortschreitet, kann als höchstwahrscheinlich angenommen werden, obwohl wir nur in sehr wenigen Aufschlüssen (Brunnen) mehr als 12—15 Jahre Entwicklung überschauen konnten; ein Maß für den Fortschritt der Umbildung nach der Tiefe zu nennen, ist indes nicht möglich. Ebenso ist mindestens höchstwahrscheinlich, daß eine (oder vielleicht die) Vorbedingung zur ungestörten Weiterbildung dieser Tonerdehydrate der

Bestand von Urwald ist. Diese Behauptung wird auf die Beobachtung und Analyse des folgenden unter unserer Leitung vorgenommenen Aufschlusses gestützt (s. Abb. 3); geographisch gehört das Vorkommen zwar zum Staate Paraná (Flußgebiet des Tibagy, System des Parapananema). Am l. Ufer des Parapanemaflusses, zwischen den Zuflüssen Tibagy und Rio Vermelho (rd. 51°10' w. Lg., 22°50' s. B.) hat

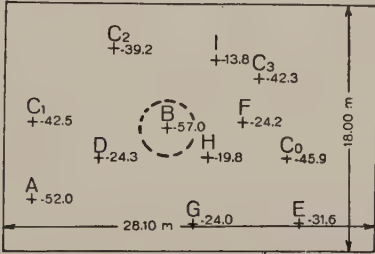
eine Aufeinanderfolge mehrerer Berg-
rutsche das in der
Abbildung wieder-
gegebene Profil ge-
schaffen, welches
von unten nach oben
in den Massen der
Abbildung aufweist:

1. Sandstein (Botucatuserie?),
2. „Terra Roxa apurada“ mit ehemaliger Urwaldvegetation,
- letzte aus in In-
- kohlung begriffenen
- Baumresten u. dgl.
- in 3 als aus Indi-
- viduen von 300—400
- Jahren Alter der
- heute noch in der
- Gegend vorkommen-
- den Gattungen zu-
- sammengesetzt er-
- kennbar, 3. Berg-

rutschschutthalde mit den Anzeichen einer beginnenden Zersetzung, welche unter einer schwachen aber dichten, wohl kaum wieder mit Vegetation bedeckten Oberschicht zum Stehen kam, ehe 4 abgelagert wurde, 4. jüngere starke Berg-rutschungshalde, durch Fremdgerölle von Quarzen und Eisenmineralien als mit der Geröllfracht eines Wasserlaufes gemischt erkennbar, 5. Verwitterungsschicht eines jüngsten Berg-rutschs, nach Ablagerung, Zersetzung und Bildung eines Bodens von dem jetzt dort wachsenden Urwalde bedeckt, dessen älteste Individuen mindestens 250 Jahre alt sind. Die Bestimmung des Gesamtalters der letzten Urwaldbedeckung ist ziemlich schwierig; darf man die früher für die jährliche Zurückverlegung einer



Die Tiefen sind in m, vom Punkte * abwärts gerechnet, eingeschrieben.



Ausgangspunkte der Bohrungen (25 cm ø) und des Brunnens (B 2,85 m ø) auf einer (zu waldtechnischen Zwecken geschaffenen) Probefläche von rund 500 qm Raum.

Abb. 3. Schichtenstreichen senkrecht zur Blattebene.

Gesteinsfront gegebenen Zahlen (0,5—0,9 mm) hier zugrunde legen, so würde bei deren Durchschnittswert auf ein Alter von rd. 12000 Jahren für die letzte Halde (5) zu schließen sein. Der Altersunterschied zwischen 4 und 3 ist nicht zu bestimmen, die Schicht 4 hat allen Anzeichen nach nie eine Vegetation getragen, für die Oberschicht von 3 ist nur das Vorhandensein einer sehr geringen (Gras- oder Kraut-) Schicht vor Hereinbrechen der Schicht 4 wahrscheinlich.

Aus den verschiedenen Schichten des Aufschlusses wurde Analysenmaterial entnommen, dessen Untersuchung die in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellten Zahlen ergab. Hiernach zeigt sowohl der Untergrund des ursprünglichen Urwaldes (2) als auch der des letzten (5) Tonerdehydrat als Umsetzungsergebnis, während im Bereich von 3 und 4, welche sich gegen eine Besiedlung mit Vegetation ablehnend verhielten, Tonverwitterung vorliegend gefunden wird; beachtenswert ist hier der Umstand, daß die der Herkunft des Berg-rutschmaterials näher gelegenen Fundpunkte, deren Vegetation bei der Katastrophe, wie aus den geringfügigen organischen Resten geschlossen werden darf, entwurzelt auf der Oberfläche des Schuttstromes transportiert wurde, unreine Tone lieferten, während die weiter talwärts gelegenen Fundpunkte, auf welchen die Verschüttung der Vegetation größere Mengen organischer Substanz zurückließ, durch intensivere Humussäureverwitterung eisenfreiere, sich dem Kaolin nähernde Tone lieferten. Sehr beachtenswert erscheint uns auch die Analyse der Deckkruste der Schutthalde 3 (Nr. C₃ der Tabelle 3), welche in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften sich sehr den Bodenkrusten nähert, welche heute durch die Brandkultur und düngungslose auf wenige Jahre beschränkte Pflanzungswirtschaft herbeigeführt wird (s. w. u.) und welche derart unheilbar zerstörend auf den Wasserhaushalt und die Umsetzungsprozesse im Untergrunde einwirken, daß sich die Pflanzungen alle zwei bis drei Dutzend Jahre weiter landeinwärts verschieben müssen und die alten Kulturgelände als Wüste, höchstens als Krüppelbusch zurücklassen.

Bodenuntersuchung. In Anbetracht der überall zu findenden großen Tiefe des vollständig der Verwitterung anheimgefallenen Bodenprismas wurde eine 3,60 m tiefe Schicht, in Abschnitte von je 30 cm eingeteilt, untersucht. Die verschiedenen Teile des Untersuchungsgebietes geben nur verhältnismäßig geringe Unterschiede, so daß die Ergebnisse der mechanischen und chemischen Befunde und die daraus zu ziehenden Schlüsse zusammengefaßt werden können. Die Trennung nach der Korngröße erfolgte mittels der Atterberg-Appianischen Schlämmläser unter Beachtung der Atterberg-schen Korngrößen.

Aufschluß- punkt gem. Abbildung	Tiefe in m, unter oberem Punkt	Analysergebnisse in % (Mat. b. 110° getr.)						Sonstiges	A. t der Ver- witterung
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO MgO	Na ₂ O K ₂ O	H ₂ O geb.		
A	—52,0	14,88	44,94	16,85	0,26	0,05	22,97	TiO ₂ : 0,31	Tonerdehydrat
B	—57,0 ¹⁾	46,30	19,49	18,01	0,39	0,52	12,22	MnO ₂ : 0,12 P ₂ O ₅ : 0,38 SO ₃ : 0,05 CD ₂ : 2,22 org. S. 0,4	Tonerdehydrat
C ₀	—45,90	46,88	36,62	1,14	Spur	0,66	13,63	org. S. 1,04	Tonverwitterung
C ₁	—42,5	42,15	29,08	19,14	0,35	0,29	8,98		Tonverwitterung
C ₂	—39,2	53,22	17,66	11,41	2,22	0,92	12,92	{ MnO: 0,32 org. S. 1,14 P ₂ O ₅ : 0,17	Tonverwitterung
C ₃	—42,3 ²⁾	62,32	16,56	10,24	0,04	0,05	10,74		Tonverwitterung
D	—24,3 ³⁾	56,30	22,42	8,86	1,44	0,46	9,98		Tonverwitterung
E	—31,6 ⁴⁾	52,56	29,82	6,92	Spur	0,34	10,28		Tonverwitterung
F	—24,2 ⁵⁾	60,49	19,63	8,49	0,25	0,77	8,01	{ P ₂ O ₅ : 0,12 SO ₃ : Spur CO ₂ : 2,26	Tonverwitterung
G	—24,0 (16,0 m unter heut. Oberfl.)	14,42	47,12	21,47	0,12	0,28	16,58		Tonerdehydrat
H	—19,8 (10,2 m unter heut. Oberfl.)	17,63	43,70	19,15	0,15	Spur	18,91		Tonerdehydrat
I	—13,8 (1,2 m unter heut. Oberfl.)	23,83	35,28	18,66	1,21 CaO	0,81	18,55	{ P ₂ O ₅ : 0,26 org.: 0,86	Tonerdehydrat

¹⁾ 1,1 m unter ehemaliger Waldbodenoberfläche.²⁾ Mitte der Schichtmächtigkeit.³⁾ Bodenkruete 15—20 cm stark, sehr hart, Porenvol. 33,5 %.⁴⁾ Nahe dem Hangenden der Schicht.⁵⁾ 15 cm starke harte Bodenkruete.

Tabelle 4.

Mechanische und chemische Bodenanalysen.

Tiefe in cm 1)	Physikalische Zusammen- setzung des humusfreien Bodens, bei 110° C ge- trocknet, in %				Gehalt an in 10%iger HCl löslichen Nährstoffen in %			
	Grob- Sand	Fein- sand	Schluff	Roht- ton	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O
0—30	25,12	24,22	23,98	26,68	0,066	Spur	0,031	0,035
30—60	27,55	20,62	24,95	26,88	0,072	Spur	0,028	0,028
60—90	31,63	18,55	20,36	29,46	0,042	0,077	0,035	0,031
90—120	32,28	16,82	17,75	33,15	0,088	0,092	0,056	0,048
120—150	31,81	22,77	15,30	30,12	0,092	0,135	0,061	0,062
150—180	30,06	26,22	12,26	30,46	0,148	0,185	0,082	0,077
180—210	30,42	32,01	9,03	28,54	0,142	0,167	0,056	0,025
210—240	29,15	35,82	6,67	28,36	0,131	0,156	0,038	0,015
240—270	27,62	25,05	12,02	25,31	0,129	0,145	0,108	0,017
270—300	28,05	37,22	22,36	21,37	0,126	0,137	0,306	0,036
300—330	28,22	37,18	16,47	18,13	0,132	0,128	0,195	0,034
330—360	27,62	40,66	12,48	19,24	0,136	0,117	0,133	0,026

Durchschnittswerte aus
56 Bodensäulen

Tabelle 5.

Verteilung der Al₂O₃ und des Fe₂O₃ in den verschiedenen Bodenklassen.

Schicht Nr.	Tiefe in cm	Grobsand		Feinsand		Schluff		Rohton	
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
		in % 2)							
I	30	18	12	12	15	26	19	44	54
III	90	13	12	9	18	28	22	50	48
IX	270	10	16	10	13	28	21	52	50
XII	360	14	18	15	10	22	23	49	49

Die Tabellen 4 und 5 bringen die Ergebnisse in Übersicht. Dazu ist folgendes zu bemerken:

Auch hier stellte sich heraus, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zahlreicher Autoren aus anderen Gebieten, daß sich der größte Anteil an Fe₂O₃ und Al₂O₃ in den feinsten Kornklassen findet; auch die prozentuelle Verteilung innerhalb der verschiedenen Korngrößen stimmt mit den Befunden aus anderen Bodenuntersuchungen gut überein.

1) Die Proben sind aus dem mittleren Drittel der 30 cm hohen Bodensäulen entnommen; die Zahlen sind Durchschnitte aus je drei Bestimmungen.

2) In abgerundeten Prozentzahlen gegeben.

Der Grobsand hat sein Maximum in der 3. und 4. Schicht, nimmt aber gegen die Tiefe nur um 8—12% ab; er besteht durchweg aus trübem Opal mit dunkelrotem Überzug aus Eisenoxydhydrat oder, seltener, Humussubstanz. Selten finden sich Körner von Fe_3O_4 , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrSiO_4 (zusammen rd. 3%). Dadurch, daß der Anteil des Bodens an Grobsand bis in die tiefsten Schichten fast ungemindert bleibt, wird eine hohe Wasserkapazität gewährleistet und auch für die relativ trockenere Jahreszeit die Bewegung der Niederschläge und Bodenlösungen erleichtert.

Der Anteil an Feinsand nimmt bis auf 1,20—1,50 m Tiefe ab, von da ab in ungleichmäßigen Stufen zu. Schluff und Rohton nehmen bei etwa 80% aller Bodenproben von der Oberfläche nach der 4. bis 5. Schicht zu, nur beim Rest der Proben ab; im Mengenverhältnisse der beiden Klassen zeigt sich nach unten hin ein Anwachsen des Roh-tonanteils.

Hier ist vielleicht der Platz, einiges über „subsilvines Erdfließen“ zu sagen; zurück zu verweisen ist dazu auf das oben hinsichtlich des Verbleibs der Niederschläge im hiesigen Urwalde Gesagte.

Im Gegensatz zu den Granit-Gneisgebieten bietet das Diabasgebiet Erscheinungen dar, welche unter die Überschrift „Erdfließen“ gebracht werden können; was aus jenen Gebieten als solches beschrieben wird, ist kaum etwas anderes als die langsame, auch bei Trockenheit messend zu verfolgende, Verflachung des Neigungswinkels großer Blockschutthalden unter Herauswalgung von Kleinschutt oder Lehm, dessen Bildung auch unter der Blockdecke vor sich geht. Die Erscheinungen des „Erdfließens“ im Diabasverwitterungsgebiete sind zum größten Betrage auf die Wirkung des Stammrieselwassers, welches (s. o.) rd. 47% der Gesamtniederschläge ausmacht, zurückzuführen. Dem für die Deckung des Wassernahrungsbedürfnisses allein zu reichlichen Wasservorräte haben sich die typischen Vertreter der Baumflora u. a. durch Anlage eines flach nach unten verlaufenden, weit ausgedehnten, radspeichenähnlichen Wurzelnetzes angepaßt, dessen Funktion von einem gewissen Alter an lediglich die Wegleitung des Rieselwassers ist. Längs dieser Leitungsbahnen wird, größtenteils wohl in rein mechanischem Transport, sicherlich aber auch chemisch gelöst eine ihrer Menge nach natürlich wohl kaum feststellbare Menge Schluff und Rohton entfernt, die auch an sehr flachen Hängen in Form kleiner und schwacher Rinnsale hervorkommen, oftmals, ohne daß sie bemerkt werden. Von Ausflüssen rein chemisch durch Schwarzwässer verfrachteten Gesteinsmaterials sind diese „Bodenquellen“ durch die größere Korngröbheit und das häufige Vorhandensein von TiO_2 -Partikeln unterscheidbar. Um den Sachverhalt in der hier geschilderten Form nachzuweisen, bediente sich Verf. in einer Reihe von geeigneten Fällen des Hilfsmittels der Färbung des Stammrieselwassers, welche dann Stunden oder Tage später hangabwärts wiedererkannt werden konnte. Es ist wahrscheinlich, daß durch derartigen Stofftransport nach und nach eine Verarmung des Bodens um den Stamm eintritt; wie sich das Individuum dagegen schützt, oder ob es überhaupt einer Reaktion dagegen fähig ist, kann hier nicht erörtert werden¹⁾.

1) In Zusammenhang mit diesen Vorgängen steht sicherlich die allen Waldleuten bekannte Tatsache, daß die meisten Abgänge von erwachsenen Individuen

Daß es innerhalb größerer Zeiträume durch derartigen Bodentransport zu Landerniedrigungen oder zur Umbildung von Geländeformen, also auch unter Urwaldbedeckung, kommen kann, darf wohl nicht bezweifelt werden, wenn dieselben sich auch in beträchtlich bescheideneren Grenzen halten, als die Abtragungen durch Freiwasser auf nacktem Boden.

Einer an Zahl der Vorkommen bedeutend selteneren, dafür aber in der Menge der gelieferten Masse reichlicheren Veranlassung zum „Bodenfluß“ muß noch hier gedacht werden, nämlich in der von im Stand verfallenden Baumindividuen ausgehenden. Wo Wipfeldürre, Wurzel- und Kernfäule einen Altstamm befallen, welcher wegen seiner Verankerung mit den Nachbarn durch reichlichen Schlingpflanzenbehang nicht stürzen kann, bleibt die Baumruine lange Jahre hindurch als allmählich kürzer werdender wassersammelnder Hohlzylinder auf der längst sie nicht mehr tragenden sondern, nur mit dem Boden in Verbindung haltenden Pfahlwurzel stehen und angriffsstarke Wässer, geladen mit den Ergebnissen der Zersetzungsprozesse des Bauminern, können durch die Wurzeltrümmer ihren Weg in den Boden finden. Auf solchen Wegen gelangen sogar ganz erhebliche Mengen von Feinboden zum Abtransport, wie sich u. a. aus den schüsselförmigen Vertiefungen rings um derartige Stammuinen schließen läßt, welche sich auch noch Jahre lang nach dem Verschwinden eines Urwaldstückes erhalten können. (Derartige Erscheinungen, wie die hier beschriebenen, dürften sich auch in anderen Ländern finden lassen.) Ein großer Teil dieser Tatsachen mag übrigens deshalb verborgen bleiben, weil die weggeschafften Bodenmassen in Wurzelröhren, Laufgängen und Wohnbauten von Tieren u. dgl. stecken bleiben¹).

Über sonstige physikalische Eigenschaften des Bodens ist folgendes zu sagen:

Die scheinbare Dichte liegt zwischen 1,237 und 1,353, die wirkliche Dichte zwischen 2,655 und 2,783; als Durchschnittswerte für das Porenvolumen können je nach der Bestimmungsmethode 44,85 bis 46,65% angenommen werden.

Über das durchschnittliche Verhalten gegen Wasser, Gase und Wärme, die Kohäsion und Adhäsion des Bodens unterrichten die folgenden Zusammenstellungen (Tabelle 6).

Die Farbtöne des Bodens liegen zwischen den Kennzahlen 19 und 23 der Oswaldschen Farbtafel, zum größten Teil zwischen etwa „19 pe“ und „21 og“; wirklich purpurfarbene Töne, welche die übliche Benennung Terra Roxa rigoros rechtfertigen würden, werden nicht gefunden²).

in den Urwäldern des betrachteten Gebietes auf Wurzelloswerden („Herauswachsen“) zurückgeführt werden können. (Ein Unterbeamter des Verf. will aus dem Veränderlichwerden einer vor Jahren an einem Baum angebrachten Marke im Verhältnis zu einer unveränderlichen Festmarke auf ein Hineinwachsen schließen können, jedoch ist diese Beobachtung vielleicht auch anders zu deuten.)

¹) Daß die beschriebenen Erscheinungen im betrachteten Gebiete nicht eben sehr häufig vorgefunden werden, liegt an dem verhältnismäßig sparsamen Vorkommen stark werdender und verankerungsfähiger Schlinggewächse.

²) Vor Jahren wurde bei Pirassununga vorübergehend ein manganviolett gefärbter Eisenocker (Farbkennzahl etwa 42 1c) gewonnen; dieses Vorkommen hätte den Namen Terra Roxa voll gerechtfertigt.

Tabelle 6.

Grenzwerte einiger physikalischer Eigenschaften der Terra-Roxa-Böden.

Physikal. Eigenschaft	Zahl der Versuche	Wie bestimmt? s. Anm.	Durchschnittswerte bei Böden in günstiger Lage, eben bis 10° Neigung		
			Ursprüngl. Lagerung, ungemischt	Am Entstehungs-ort gemischt	Zusammenschwemmungsböden
Wasserkapazität, max.	22	a)	35,55%	38,25%	32,18%
Verdunstungsfähigkeit	28	b)	0,88	0,76	0,49
Filtrationsfähigkeit . .	19	c)	0,75 h	0,6 h	1,26 h
Aufsaugungsvermögen	26	d)	3,25 h	3,5 h	3,8 h
Durchlüftbarkeit . . .					
bei Lufttrockenheit .	30	e)	4,3 h	3,8 h	6 h
bei 50% Wassersättigung	30		7,5 h	7,8 h	über 12 h
Wärmeabsorption lufttrockenen Bodens .	25	f)	11,4°	8,6°	6,7°
Zusammenhalt in lufttr. Zustand	18	g)	locker	locker	fest
bei 50% Wassersättigung	18		fest	mäßig fest	zieml. fest

Bestimmungsweisen: a) Feldversuch mit 50 cm hohen Blechzylinder von 25 cm Θ , eingetreten in Schicht 30/60, Wassereinfüllung durch Tuch, Probenahme nach 24 Stdn. aus Mitte des getränkten Bodenvolumens, Trocknen bei 105°, Berechnung auf Gewichts-%.

b) Beobachtung der Verdunstung in einer wassersatten Bodenschicht von 10 × 10 qcm Oberfläche und 10 cm Höhe, in isoliertem Gefäße, an der freien Luft; Vergleich der Gewichtsabnahme x mit der gleichzeitig beobachteten Gewichtsabnahme x₀ gleich 1 in einem gleichgroßen wassersatten Volumen reinsten Sandes vom max. Wasseraufnahmevermögen von 40%. Notiert wird x/x₀. (Die gewählte Versuchsanordnung macht die Beobachtung von Temperatur, Druck, Feuchtigkeit der Luft, Bewölkung usw., welche im Urwald nur schwierig durchzuführen ist, unnötig.) Der Boden wird mit dem Gefäß aus der 30/60-cm-Schicht ausgestochen.

c) Beobachtung der Zeit, welche eine 5 cm hohe Wasserschicht über einer wassersatten Bodenschicht von 10 cm Höhe (Gefäßgröße 10 × 10 qcm) zum Durchsickern gebraucht. Boden von der natürlichen Lagerstätte genommen (30/60-cm-Schicht); Ausgestaltung des Gefäßes wie von Wolff (s. Keilhack, Prakt. Geologie II) angegeben. Notiert Stunden.

d) Beobachtung der Zeit, welche Wasser zum Durchstieg durch eine 30 cm hohe, von der natürlichen Lagerstätte entnommene lufttrocken gemachte Bodenschicht (Gefäßgröße 10 × 10 qcm) gebraucht (Schicht aus 30/60 cm Tiefe). Notiert: Stunden.

e) Anordnung nach Heinrich (s. Keilhack a. a. O. II S. 224, 3. Aufl. 1917). Notiert: Stunden. Boden aus 30/60-cm-Schicht ausgestochen.

f) Nach Keilhack (a. a. O. II, 226); Boden aus 30/60-cm-Schicht, vorher lufttrocken gemacht, ohne Zusammenhang zu stören. Tiefe der Thermometerkugel 2 cm.

g) Beobachtung über Formbeständigkeit aus ihrer ursprünglichen Lagerung (30/60-cm-Schicht) entnommener Bodenwürfel an windfreiem Ort bei 25° C.

Die chemische Untersuchung der oberen Bodenschichten ergibt die in der obigen (zu S. 121) Tabelle zusammengestellten durchschnittlichen Werte; im einzelnen ist folgendes bemerkenswert:

Der Gehalt an Kalk ist bis auf 1,20—1,50 m fast gleich Null; von da an steigt er bis auf etwa 2,40 m fast konstant an, um in größerer Tiefe erneut abzunehmen. Nur die tiefreichenden Pfahlwurzeln vermögen seiner habhaft zu werden. Die weitaus größte Menge des Kalkes ist als Silikat vorhanden. Die Phosphorsäure erreicht zwei Maxima, das oberste in der Tiefe von etwa 1,50 m ein unteres bei rd. 2,50 m. Der größte Teil ist an Fe und Al, ein geringerer an Kalk gebunden. Der Magnesiagehalt, in den beiden obersten Bodenschichten nur in Spuren vorhanden, steigt von 0,60 m Tiefe bis auf 1,20 m an, sinkt dann bis auf 2,40 m Tiefe, um weiter unten nochmals um ein Geringes zuzunehmen. Der Gehalt an Kali, gleichfalls in der obersten Schicht äußerst geringfügig, zeigt bis auf 1,50 m ein geringes Ansteigen darauf nach der Tiefe hin jähe Abnahme. Der Humusgehalt ist auf den sich an ursprünglicher Lagerstätte befindlichen Böden selbst an den gegen Zerstörung durch Sonnenstrahlung oder Wegführung durch Niederschlagswasser geschützten Stellen ein erstaunlich geringer, wie bereits an anderer Stelle aus der Rechnung über den Verbleib der Verfallsmassen abgeleitet werden konnte; ausnahmsweise große Gehalte können im lebenden Vegetationsbezirke nur auf einzelnen Punkten nämlich dort wo Urwaldriesen wegen Alters oder eines Naturereignisses rasch verfallen, im Pflanzungsgebiet aber nur bei der durch Rodung eingeleiteten gewaltsamen Zerstörung des Urwaldes und auch hier nur auf einige Jahre angetroffen werden.

Daß auch in bezug auf den Stickstoffgehalt die untersuchten Böden — mit den Befunden an Gesamt-N von 0,44—0,98% — zu armen gehören, soll hier nur erwähnt werden; ein weiteres Eingehen auf diesen Gegenstand muß unterbleiben.

In Zusammenfassung darf konstatiert werden, daß der aus der Zersetzung der Diabase hervorgehende Boden, die Terra Roxa, chemisch als ein armer Boden zu bezeichnen ist, da ihm von den wichtigsten Bestandteilen mehrere nur in sehr geringen Mengen eigen sind; wenn die Geschichte der auf ihm betriebenen Pflanzungswirtschaft von recht erheblichen Erträgen zu berichten weiß, und dies unter den bisherigen sehr primitiven Bearbeitungsweisen, so ist dieser Ertragserfolg in erster Linie auf die angenäherte Erhaltung der ursprünglich guten physikalischen Eigenschaften auf den von den Kulturpflanzen eingenommenen verhältnismäßig geringen Teil des Bodens zurückzuführen: diese gestatten ein leichtes Eindringen der Niederschläge und der Pfahlwurzeln und erleichtern die Bearbeitbarkeit selbst mit einfachen Werkzeugen, sowie die Ausbreitung des

Saugwurzelsystems. Obwohl der Boden als Tonboden anzusprechen ist, gehört er zu den warmen Böden und zwar wegen seiner intensiven Färbung, welche die Absorption der Sonnenwärme erheblich verstärkt.

Veränderung des Bodens unter Kultur. Fast 90% des näher untersuchten Gebietes sind, z. T. seit 40 und mehr Jahren, der Kultur des Kaffee-strauches überwiesen, der gegenüber der Zwischenbau von Mais, Bohnen u. ähnl. weit zurücktritt. Die Anlage einer Kaffeepflanzung beginnt mit der Niederlegung des Urwaldes, welche meist nur einige Grenzbäume verschont. Wo der Rodung, welche vorerst die Wurzelstöcke verschont, das Brennen des Gesamt-holzes folgt, verbleibt dem Boden in Gestalt von (sehr leicht verstäubender „Asche“ ein Residuum von etwa 3,0% (Gew.) des Urwaldgewichtes, d. h. eine „Zufuhr“ von rd. 1800 kg/ha; wo eine Abfuhr eines Teiles des gefällten Holzes erfolgt — und dies ist bei den heutigen hohen Brennholzpreisen meist der Fall —, verringert sich diese „Erstdüngemenge“ entsprechend. Hinzuzurechnen sind die sehr geringen Aschenreste von den dem Boden aufliegenden Streumengen. Zu rd. 40% besteht das Residuum aus unverbrannten, nur verkohlten Teilchen; die Analyse der von dieser Zumischung befreiten „Asche“ weist im Durchschnitt auf: K_2O 45,2%, Na_2O 1,95%, CaO 28,50%, MgO 8,85%, Fe_2O_3 3,85%, P_2O_5 4,25%, SO_3 2,75%, SiO_2 1,65%, Cl 0,75%. Der Anteil des Wasserlöslichen beträgt rd. 67%.

Von den ersten auf das Brennen folgenden Regen wird die Überführung dieser geringen Nährstoffmenge in den Boden erwartet; für geringe Anteile des Pflanzungsbodens mag dies der Fall sein, nämlich dort, wo 1. ein Zusammenschwemmen und kein Abtransport der Aschen eintritt, 2. der Boden nicht ziegelhart gebrannt ist. Beide Bedingungen werden zusammen nur sehr selten erfüllt; die Brandkrusten des Bodens erreichen nach zahlreichen Beobachtungen des Verf. bei einem (oft eine Woche oder länger dauernden) Brande eines Vollurwaldes Stärken von 2—3 Zoll, wobei Druckfestigkeit von 55—72 kg/qcm und ein Zurückgehen des Porenvolumens auf 22—26% festgestellt wurden, außerdem sind die nach der durch das Brennen hervorgerufenen weitreichenden Gleichgewichtsstörung der oberen Luftschichten herabfallenden, meist auf wenige Minuten zusammengedrängten Regengüsse derartig groß, daß nur der nächste Bachlauf der Nutznießer des größten Teiles der Brandasche ist. Da eine Auflockerung der Brandkrusten nur innerhalb der Pflanzlöcher, d. h. beim üblichen Pflanzabstand) von 4,5 auf 4,5 m nur auf 484 je etwa 2,25 qm großen Flecken auf den ha erfolgt, die weitere Bearbeitung des Bodens sich (bis heute noch in fast 80% der Fälle) auf ein sehr mäßiges Abschürfen des sich von den Pflanzenstellen aus verbreitenden Unkrautes beschränkt, so sind vd. 90% des Bodens von nutzbringender Belegung mit Niederschlag und zweckmäßiger Verdunstung ausgeschlossen. Liegt ein derartig durch Brand verkrusteter Boden in ebenem Gelände, so wird bei sanften Niederschlägen der größte Teil in der Bindung des Verwitterungsstaubes und der Bildung von Wasserhäutchen zwischen den Bodenteilchen festgelegt, so daß unterhalb einer 15—20 cm mächtigen Schicht überhaupt keine Niederschlagswirkung mehr verspürt wird, während bei heftigen Güssen Schlammstellen gebildet werden, deren Wassergehalt unter ausgiebiger Rißbildung, die wenigstens dem nächsten Starkregen die Verladung eines Teiles seines Wassers in die tieferen Schichten gestattet, von der Sonne zur Verdunstung gebracht wird. Liegt das Gelände am Hang, so kommen von heftigen Regengüssen bis 80% zur unmittelbaren Abfuhr, wobei sie je nach dem Verwitterungs-

zustand der obersten Bodenschicht 20—200 g Schweb im cbm verschwemmen, während der Rest auf Rillen und Furchen der durchbrochenen Kruste den tieferen Bodenschichten zugute kommt. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß sich Hangböden erst nach längerer Zeit physikalisch und chemisch verschlechtert erweisen als benachbarte Böden der Ebene, welche zur gleichen Zeit ihrer Urwaldvegetation entledigt und unter Pflanzungswirtschaft genommen wurden; für diese Feststellung gibt die folgende Tabelle einige zahlenmäßige Beweise; zugleich schafft die Zusammenstellung einiges Material zur Frage bei, wie sich die Belegung der Hangpflanzungen mit Tau und treibendem Nebel gegenüber der Tau- und Nebelfreiheit bzw. -armut bei Pflanzungen in der Ebene auswirkt.

Tabelle 7.

Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Böden.

Fundpunkte ¹⁾	Parzelle (1)	Richtung (2)	Neigung, Grad	Taubeleg. (3)	Alter, J. ²⁾	Por.-Vol.	MWK- Gew. (4)	LK. (5)	Nst. (6)	Rückgang i. % geg. Urwald				
						in %	in %	in %		in %	Por.-Vol.	MWK- Gew.	LK.	Nst. (6)
											in %			
Rio Claro (6)	U ₂₅₀	Luv	10/12	st.	—	37,5	28,8	16,5	0,233					
	Pf	Luv	10/12	st.	25	31,5	22,5	11,8	0,124	16	20	29	46,3	
	Pf	Luv	hor.	s.g.	25	25,5	18,5	?	0,115	32	35	?	50	
S. Manoel (11)	U?	Luv	15	m	—	36,8	30,2	?	0,256					
	Pf	Luv	15	m	20	22,7	15,8	?	0,222	40	50	?	14,3	
	Pf	Luv	15	m	25	20,6	14,9	?	0,147	44	51	?	42,6	
	Pf	Lee	15	o	25	22,2	?	?	0,111	40	?	?	57	
	Pf	Lee	hor.	o	25	23,1	15,5	?	0,147	37	49	?	42,6	
Araras (10)	U ₂₀₀	Luv	18	sst.	—	42,6	28,5	14,0	0,274					
	Pf	Luv	18	sst.	18	40,5	26,8	13,7	0,208	5	6	2	24	
	Pf	Luv	8	m	15	36,7	?	?	0,144	16	?	?	47,5	

(1) U = Urwald; Index: Alter der ältesten Individuen; Pf = Pflanzung (Kaffee nach Brennen und geringer Stockrodung in Pflanzlöchern nur unter Kaffeeschalendüngung gezogen).

(2) Nach den vorherrschenden Winden.

(3) Abkürzungen: Sehr stark, stark, mäßig, sehr gering, ohne.

(4) Maximale Wasserführung in Gewichtsprozenten.

(5) Luftkapazität in Prozenten, während der Trockenzeit gemessen.

(6) Gehalt an in 10proz. HCl lösl. CaO + MgO + P₂O₅ + K₂O.

NB. Die Werte für Por.-Vol., MWK, LK und Nst. wurden aus der 0/30 cm-Schicht gewonnen.

¹⁾ In Klammer: die Zahl der untersuchten Gruppen von je 2 oder 3 Parzellen.

²⁾ Alter des Bodens seit Brandrodung, in Jahren.

Über größere Reihen von Jahren ununterbrochene Beobachtungsreihen hinsichtlich der graduellen physikalischen und chemischen Verschlechterung der T.-R.-Böden unter den heute noch durchweg üblichen primitiven Kulturmaßnahmen konnten nicht beschafft werden; die eigene Arbeitszeit war dafür zu

kurz, die einheimische Literatur bietet auch nichts zu diesem Problem. Wie weit aber beide Reihen von Eigenschaften innerhalb längerer Betriebsperioden zurückgehen können, kann die letzte Tabelle zeigen, zu deren Errichtung Kulturböden bestimmten Alters mit naheliegenden Urwaldböden verglichen werden konnten; über die Einzelgeschichte der Böden geben die Fußnoten genügende Auskunft; weiter ins Einzelne gehende Erörterungen, insbesondere auch darüber, wie eine tiefgreifende Bearbeitung des Bodens — vielleicht — die Wiederbeschaffung eines Teiles seiner früheren vorteilhaften physikalischen Eigenschaften bewirken könnte¹⁾ gehören vor das Forum einer Zeitschrift für Pflanzenbau.

Zusammenfassung. Unter einem als mäßig warm und mäßig feucht anzusprechenden Klima hat sich im Gebiete der Diabasergußgesteine des brasilianischen Staates S. Paulo ein intensiv gefärbter als Terra Roxa wegen seiner großen Fruchtbarkeit berühmter Boden gebildet; seiner chemischen Zusammensetzung nach ist er arm, seiner günstigen physikalischen Beschaffenheit wegen ist er zu reichen Erträgen befähigt. Nach Verlust seiner ursprünglichen Urwalddecke verliert der Boden das meiste von seiner Güte ziemlich schnell, namentlich unter den noch heute obwaltenden primitiven Kulturmaßnahmen. Der vom Ursprungsgestein zum Boden führende Prozeßkomplex ist teils Kaolin-, teils Tonerdehydratverwitterung; welcher Prozeß Platz greift, hängt wesentlich von dem Verhältnisse Niederschlagshöhe zu Verdunstung ab; beide Größen bedürfen, ehe sie aus den Registern der Wetterwarten verwertet werden, je nach den örtlichen Verhältnissen umfangreicher Korrekturen. Als Lateritverwitterung sollte der Umsetzungskomplex nicht bezeichnet werden. Nutzbare Lagerstätten hat die Diabasverwitterung im untersuchten Gebiete nur in sehr geringfügigem Ausmaße gegeben.

¹⁾ Richtungsweisende Untersuchungen hierüber aus dem Granit-Gneisgebiete des Staates Rio de Janeiro veröffentlichte Verf. in den Fortschr. d. Landwirtsch., VI, 1931, 424 ff. u. d. Tit.: Technische und wirtschaftliche Erfahrungen aus Brasilien über Untergrundkulturarbeiten.

Januar 1934.

Über den Chemismus des Steinmeteoriten von Lanzenkirchen in Niederösterreich.

Von E. Dittler, Wien.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine zusammenfassende Darstellung der am Meteorstein von Lanzenkirchen (kleineres Stück) durchgeführten chemischen Untersuchungsergebnisse¹⁾.

Über den Analysengang bei Meteoriten liegt eine ziemlich umfangreiche, meist englische Literatur vor, die in zahlreichen Spezialarbeiten zersplittert für den vorliegenden Zweck gesichtet und verarbeitet wurde. Wo es notwendig schien, erfuhr die Methodik Verbesserungen. Bei Meteoritenanalysen ist es noch mehr als bei der Gesteinsanalyse erforderlich, überlegend nur jene Methoden auszuwählen, die für den jeweiligen Spezialfall als die geeignetsten sich erweisen; weniger als bei einem Gestein ist es hier statthaft, schematisch einem bestimmten Analysengange zu folgen, wenn die mineralogisch-optische Untersuchung des Steines Minerale erkennen läßt, die irdischen Gesteinen fehlen. Sehr zweckmäßig ist es ferner, sich nach dem Beispiele G. T. Priors²⁾ durch eine abgekürzte Analyse von der

¹⁾ Ein kurzes Vortragsreferat des Verf. befindet sich in den Mitt. d. Wiener Min. Ges. Nr. 88, 1926. Über die Fallerscheinungen berichteten H. Michel, Ann. Nat. Mus., Wien 39, 1925 und K. Chudoba, Zbl. Min. Geol. u. Pal. 373, 1925. Die Berechnung der Bahn und die physikalischen Begleitumstände beschrieb E. Weinmeister, Ann. Nat. Mus. 46, 1931.

²⁾ G. T. Prior, Min. Mag. 18, 349, 1919. Weitere Literatur: H. Michel, Fortschritte in der Meteoritenkunde seit 1900. Fortschr. d. Min. usw. VII, 245, 1922, sowie die früheren Bände I, II, III u. V (1911—1916). — G. P. Merrill, Proc. of the N. S. National Mus. 48, 503, 1915. — G. P. Merrill, Proc. of the Nat. Acad. of Sc. 1, 429, 1915. — G. P. Merrill, Nature 95, 638, 1915. — St. Mennier, Nature 95, 354, 1915. — G. P. Merrill, Bull. geol. Soc. Am. 27 50, 1916 und National Academy of Sc. XIV, 7, 1926. — G. P. Prior, Min. Mag. XVIII, 83, 26, 1916. — G. P. Merrill, Am. Journ. (4), 43, 322, 1917 und Smithsonian, Inst. Ann. Rep. 175, 1927. — P. Tschirwinsky, Bull. de l'Academie des Sciences Petrograd 387, 1917. — G. P. Merrill, Proc. Nat. Acad. of Sci. 4, 176, 1918. — T. T. Quirke, Econ. geol. 14, 618, 1919. — G. P. Prior, Min. Mag. XIX, 90, 51, 1920. — E. Dittler, Zbl. f. Min. usw. 714, 1921. Nicht mit ein-

ungefähren Menge und Zusammensetzung des Nickeleisens zu überzeugen.

Die bisherige mineralogische Prüfung des Steines durch H. Michel ergab ein inniges Gemenge von Nickeleisen mit folgenden Mineralien: Chondren von Enstatit und Olivin, Troilit, Merrillit und vermutlich viel Feldspatglas als glasige Restausscheidung.

Die chemische Untersuchung wurde gesondert an zwei verschiedenen Fragmenten des Steines¹⁾ ausgeführt, deren eines ca. 9,99 g schwer den dunklen, glasreicheren Partien des Materiales, deren anderes dem hellen und glasärmeren Anteil des Meteoriten angehörte; dieses zweite Stück hatte ein Gewicht von ca. 9,55 g. Beide Proben waren nahezu frei von Kruste und enthielten, schon mit freiem Auge sichtbar, neben chondritischen Ausscheidungen kleine Körnchen und Adern von Nickeleisen und bräunlichgelbem Troilit.

Das spezifische Gewicht der beiden Fragmente wurde von Herrn Assistenten Dr. F. Raaz mittels der hydrostatischen Waage zu 3,52 für den dunklen und 3,46 für den hellen Anteil ermittelt. Das Durchschnittsgewicht des ganzen Steines aus den obigen Zahlen ermittelt, war 3,49.

Die beiden Proben wurden gepulvert, soweit es die in ihnen vorhandenen Metallteile zuließen und hierauf mittels eines Elektromagneten in je einen magnetischen und einen unmagnetischen Anteil zerlegt²⁾.

bezogen in die Arbeit sind die spektralanalytischen Untersuchungen des Steines von Lanzenkirchen auf spurenweise Beimengungen seltener Elemente, welche noch der Bearbeitung harren. Siehe hierzu die Arbeiten von V. M. Goldschmidt, Nachr. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen, math.-nat. Kl. 1930ff. und J. u. W. Noddak, Naturw. 18, 1930ff.

¹⁾ Die Entnahme einer richtigen „Durchschnittsprobe“ ist bei Meteoriten, deren größter Teil unversehrt als Museumsstück erhalten werden soll, recht schwierig, besonders dann, wenn beträchtliche Mengen „Metalle“ vorhanden sind. Jede Probenahme umfaßt zwei Arbeitsgänge: 1. Die Entnahme der Rohprobe; 2. das richtige Zubereiten der Rohprobe durch Zerkleinern und Teilen, um ein möglichst homogenes Untersuchungsmaterial zu gewinnen. Es ist zweckmäßiger, eine kleine Menge der Probe an möglichst vielen Stellen des Meteoriten zu entnehmen, als eine größere Probe von einer einzigen Stelle; am besten eignet sich ein Bohrkern; ferner ist darauf zu achten, daß die entnommene Menge gewichtsmäßig in einem entsprechenden, nicht zu kleinen Verhältnis zur Gesamtmenge steht.

²⁾ Als Elektromagnet wurde ein hufeisenförmiges Modell nach H. Rosenbusch (E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Stuttgart 1921/24, 722), benützt; man beginnt zweckmäßig mit einem Stabeisenmagneten und führt die weitere Trennung mit einem Elektromagneten aus, den man auf verschiedene und zwar abnehmende Feldstärke einstellt. Nach der ersten oberflächlichen Trennung der gröberen Körner und Blättchen aus Nickeleisen wird das Unmagnetische weiter zerkleinert und die

Jede der beiden Fraktionen wurde für sich untersucht und außerdem eine Teilanalyse der salzsäurelöslichen Silikate (Olivin) zur Bestimmung des Verhältnisses $\text{MgO} : \text{FeO}$ in diesen ausgeführt; dieses Verhältnis diente später als Grundlage der Berechnung für die Bauschanalyse der dunklen Silikate.

Das Gesamtergebnis der Analyse, sowohl des dunklen als auch des hellen Anteiles, wurde durch Addition der Resultate beider Analysen im Verhältnis der Gewichte des metallischen und silikatischen Anteiles erhalten.

Aus den Bauschanalysen des dunklen und hellen Teiles des Steines ließ sich mit Benützung der Analysengewichte derselben schließlich die Bruttozusammensetzung des ganzen Steines berechnen.

1. Analyse der magnetischen Probe.

Das Material bestand aus Metallkörnern verschiedener Größe mit etwas anhaftendem, nicht magnetischen Silikatresten und wurde bei der Analyse als Ganzes behandelt. Durch Digerieren am Wasserbade mit Salzsäure der Dichte 1,06 unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salpetersäure wird das Metall, der Olivin, die Sulfide und, wenn etwa eisenreiches Glas vorhanden, auch dieses z. T. mit aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Durch fraktioniertes, halbstündiges Erhitzen am Wasserbade und Dekantieren vom Rückstande gelingt es schließlich eine fast eisenfreie Lösung zu erhalten. Bei einigermaßen größerem Schwefelgehalt geht man sicherer, den am Elektromagneten schließlich haftengebliebenen Anteil wie bei der Pyritanalyse mit Salpetersalzsäure (3 Volumina rauchende Salpetersäure d 1,42, 1 Volumen rauchende Salzsäure d 1,20) am Wasserbade, so wie oben beschrieben, zu behandeln und die einzelnen Fraktionen durch ein Schwarzbandfilter Nr. 589 zu dekantieren; ein Verlust durch Entweichen von Schwefelwasserstoff wird hierbei vollständig vermieden. Die Zersetzung ist unter diesen Umständen wohl eine etwas tiefergreifende, was aber für den beabsichtigten Endzweck vollständig nebensächlich ist, da die Zusammensetzung der HCl -löslichen Silikate ohnehin in einer Sonderprobe ermittelt wird. Der in der Schale zurück-

Trennung mit dem Magneten mehrere Male so lange wiederholt, bis alle Metallteile daraus entfernt sind; man kann sich hiervon mit Hilfe des Binokularmikroskopes überzeugen. Es ist unvermeidlich, daß an dem magnetischen Anteil beträchtliche Mengen des unmagnetischen Teiles, insbesondere der eisenreicheren Silikate bzw. des stark eisenhaltigen Glases mithaften bleiben, aber wie G. T. Prior (The Mineralogical Magazin Vol. XVII, Nr. 78, 22—23, 1913) ausführt, ist dies weniger nachteilig, als wenn größere Mengen Metallteile in das unmagnetische Pulver gelangen, weil dieses nicht wie der metallische Anteil als Ganzes analysiert wird, woraus leicht inhomogene Analysenproben resultieren.

gebliebene Rückstand wird mit wenig 5%iger Natriumkarbonatlösung zur Trennung der Kieselsäure der löslichen Silikate 15 Minuten lang bei ca. 100° digeriert, nach peinlichster Entfernung des gebildeten Alkalisilikates mittels HCl der Dichte 1,06 getrocknet und mit dem unmagnetischen Teile desselben Fragmentes innigst gemischt, verrieben und auf 4 Dezimalen genau ausgewogen¹⁾.

Auf diese Weise wird die Trennung des HCl-löslichen von dem HCl-unlöslichen Anteil so vollständig als nur möglich. Die Kieselsäure aus den vereinigten Filtraten wird nun mit der in der Hauptlösung befindlichen Kieselsäure vereinigt und nach Entfernung der Salpetersäure durch Salzsäure unlöslich gemacht und bestimmt. Die vereinigten Filtrate werden auf 500 cm³ aufgefüllt und aliquote Mengen (300 cm³, 200 cm³ und 100 cm³) für die Bestimmung der Basen, Phosphorsäure und des Schwefels beiseite gestellt. Die Bestimmung der Basen hat die Trennung der Elemente Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Calcium- und Magnesiumoxyd zu berücksichtigen. Die Trennung des Nickels und Kobalts vom Eisen erfolgt am zweckmäßigsten durch die Azetatmethode²⁾, die mindest zweimal durchzuführen ist, und nachfolgende Elektrolyse der Summe Ni + Co nach Entfernung von den alkalischen Erden mittels Schwefelammonium.

Die Trennung des Nickels und Kobalts von den alkalischen Erden mit Schwefelammonium, das man sich kohlensäurefrei am besten selbst herstellt, muß wegen der meist großen Mengen Magnesia zweimal ausgeführt werden, da sonst bestimmt ein kleiner Teil davon in den Sulfidniederschlag gelangt. Die Trennung mit Schwefelammonium ist ferner auch schon deswegen erforderlich, weil für die Elektrolyse des Nickels und Kobalts ansonsten viel zu viel Salze in der Lösung sich befinden, die die Abscheidung dieser Metalle wegen der zu hohen

¹⁾ Bei nicht sorgfältiger Entfernung des Alkalisilikates aus dem Rückstande läuft man Gefahr Alkalien in den unmagnetischen Anteil zu bekommen, wodurch natürlich bedeutende Fehler in der Alkalienbestimmung entstehen.

²⁾ E. Dittler, Cbl. f. Min. Pal. u. Geol. 741, 1921. Die Azetattrennung kann in Anbetracht der kleinen Mengen Tonerde, die sich in den Meteoriten befinden, unbedenklich benutzt werden: man hat nur dafür zu sorgen, daß alles Mangan in II-wertiger Form vorliegt, indem man die saure Lösung mit 2—3 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd reduziert; geringe Reste Aluminiumoxyd gewinnt man in den eingedampften Filtraten allenfalls durch Fällung mit Ammoniak wieder. An Stelle der Azetattrennung leistet auch die meines Wissens noch nicht in die Meteoritenanalyse eingeführte Rothsche Methode ausgezeichnete Dienste; doch verlangt diese Methode einige Übung! Das Prinzip dieser empfehlenswerten Methode ist folgendes: Ferrichlorid ist in Äthersalzsäure löslich, die Chloride von Nickel und Kobalt nicht. Schüttelt man nun eine konzentrierte Lösung obiger Chloride mit Äther aus, so geht das Ferrichlorid in den Äther über, während die übrigen Chloride in der wässrigen, salzsauren Lösung verbleiben. Durch ein fraktioniertes Verfahren in einer besonderen Apparatur gelingt es, eine quantitative Trennung der beiden Metalle Nickel und Kobalt vom Eisen zu erzielen.

Stromdichte nachteilig beeinflussen. Das Mangan kann hingegen sehr gut auch nach Fällung des Nickels und Kobalts in der Elektrolysenflüssigkeit kolorimetrisch bestimmt werden, wobei man darauf zu achten hat, daß sich stets geringe Reste davon auf der Anode befinden; dieselben löst man einfach mit einigen Tropfen schwefliger Säure und vereinigt sie mit der Lösung.

Die Elektrolyse wird so eingerichtet, daß der Elektrolyt auf 150 cm³ Gesamtvolumen 5—10 g Ammoniumsulfat als Leitsalz und einen Überschuß von 25—30 cm³ Ammoniak (d 0,91) enthält; ein guthaftender Niederschlag wird mittels einer Platinnetzkatode nach A. Winkler und zwar zweckmäßig bei ruhendem Elektrolyten und 4—6stündiger Elektrolysendauer erhalten. Unter den hier beschriebenen Umständen enthielt der Elektrolyt nur Spuren Mangan, die kolorimetrisch bestimmt wurden. Das Ammoniak muß frei von empyreumatischen Stoffen (Pyridin) sein, da sonst kleine Mengen Platin an der Anode gelöst und in feinsten Verteilung mit Kohlenstoff an der Kathode mit dem Nickel bzw. Kobalt niedergeschlagen werden. Man erkennt diese, eine exakte Bestimmung des Nickels und Kobalts schädlich beeinflussende Beimengung des Platins sehr leicht als feine Trübung, wenn man die Metalle mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure löst. Auch vermeide man sorgfältigst die Gegenwart von Chloriden in der Elektrolysenflüssigkeit, weil sie die anodische Löslichkeit des Platins erheblich begünstigen; nur wenn man die hier geschilderten Vorsichtsmaßregeln genauest berücksichtigt, kann die für die Meteoritenanalyse so überaus wichtige Bestimmung des Ni und Co als richtig angesehen werden.

Die Ermittlung des Nickelgehaltes erfolgt nach der Abscheidung der beiden Metalle Ni und Co mittels der bekannten O. Brunckschen Dimethylglyoxim-methode.

Die Bestimmung des Nickelgehaltes in den Meteoriten läßt sich, wenn genügend Material zur Verfügung steht, auch sehr gut in einer Sonderprobe kontrollieren, indem man im Filtrat der Kieselsäure nach Ausfällung des Eisens und Aluminiums und nach Überführung der Chloride in die Sulfate sämtliches Metall mit Dimethylglyoxim fällt und bestimmt; die auf diese Weise gewonnenen Werte zeigten in unserem Falle sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Elektrolyse erhaltenen Zahlen.

Die vereinigten Filtrate von Mangan-, Nickel- und Kobaltsulfid werden durch Eindampfen in einer großen Platinschale zur Trockne gebracht, durch schwaches Glühen von den Ammonsalzen befreit und die Trennung des Calcium- und Magnesiumoxyds in bekannter Weise durch doppelte Fällung vorgenommen. Bei der hier angegebenen Methode hat man nicht zu befürchten, daß etwa kleine Mengen Manganoxydul in die Oxyde der alkalischen Erden gelangen.

Von großer Wichtigkeit ist eine möglichst genaue Ermittlung der Magnesia, die man am besten nach B. Schmitz ausführt.

Der Schwefel wird nach Entfernung des Eisenoxyds mittels Ammoniak in einer Sonderprobe bestimmt, wobei man wie bei der Pyritanalyse für eine vollständige Oxydation des Schwefels Sorge zu tragen hat.

Die Phosphorsäure ermittelt man in einer größeren Sondereinwaage nach dem Ammoniummolybdatverfahren und Überführen des Niederschlages in die Form $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

Das in diesem Teil der Analyse bestimmte Gesamteisen ist z. T. auf den metallischen Anteil, z. T. auf Troilit und auf das Ferroeisen der löslichen Silikate zu verrechnen; alle drei Bestandteile sind nämlich in Salzsäure der oben angegebenen Konzentration löslich. Der Eisengehalt des Troilit errechnet sich einfach aus der Schwefelzahl, falls Oldhamit und Daubréelith abwesend sind,

der Ferrogehalt der löslichen Silikate im Metallanteil kann aus der Analyse des in „Salzsäure löslichen Anteiles“ ermittelt (siehe S. 134) werden. Der so ermittelte Ferroeisengehalt läßt sich dadurch kontrollieren, daß er mit den ermittelten Zahlen für Kieselsäure und Magnesia das Orthosilikat ergeben muß.

II. Analyse des unmagnetischen Anteiles.

Der unlösliche Rückstand, der bei der Behandlung des magnetischen Anteiles verblieben war, wird nach dem Veraschen zunächst sorgfältig mit dem nicht magnetischen Anteil vereinigt. Das feingepulverte Material kann nach den Methoden der Gesteinsanalyse mit entsprechenden Abänderungen zur Bestimmung der meist vorhandenen kleinen Mengen Nickel und Kobalt untersucht werden.

Die Kieselsäure wird durch zweimaliges Eindampfen der Filtrate gewonnen, die sog. „dritte“ Kieselsäure im Soda-Boraxaufschluß der Sesquioxide gesammelt, das Titan, Mangan und Chrom kolorimetrisch bestimmt, das Gesamteisen nach Reduktion mit H_2S titriert¹⁾ und Calcium und Magnesium je zweimal gefällt; die Alkalien bestimmt man nach der Methode von L. Smith als Platindoppelsalze, das Wasser nach der Methode von Brush-Penfield.

In besonderen Portionen wird der Phosphor, der Schwefel, das Chromoxyd und das Ferroeisen usw. bestimmt. Eine größere Menge des unmagnetischen Teiles wird für die Ermittlung der Zusammensetzung der löslichen Silikate bzw. für die Bestimmung des Verhältnisses der Magnesia zu Eisen in den löslichen Silikaten bereitgestellt. Die kleine Menge Nickel, welche bei der Analyse des unmagnetischen Teiles erhalten wird, gehört offenbar einem metallischen Reste von Nickeleisen an²⁾, das bei der Trennung mit dem Magneten niemals vollkommen entfernt wird.

Eine dieser Nickelmengen äquivalente Menge Eisen (das Verhältnis ergibt sich aus der Zahl $Fe:Ni$ im magnetischen Anteil) muß daher als Metall in die Teilanalyse der nicht magnetischen Probe eingesetzt werden.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der löslichen Silikate müssen analog dem, bei dem magnetischen Anteil besprochenen Vorgänge die dem Schwefeleisen und fallweise vorhandenen Mengen Eisenoxyd (Limonit der Kruste) entsprechenden Fe-Zahlen vom ermittelten Gesamteisengehalt abgezogen werden. Für diese Berechnung ist es daher notwendig, schon vorher die prozentischen Mengen des in HCl löslichen und unlöslichen Anteiles festzustellen. Für alle in dieser Arbeit ausgeführten Eisenbestimmungen wurde eine mittels Natriumoxalat nach Sörensen³⁾ eingestellte $\frac{1}{10}$ n $KMnO_4$ -Lösung ($1\text{ cm}^3 = 0,005611\text{ g Fe}$) benützt. Für die kolorimetrischen Methoden zwecks Ermittlung des Ti, Mn und Cr dienten Vergleichslösungen mit einem Gehalt von $0,1\text{ mg TiO}_2$,

1) Besser mit H_2S anstatt SO_2 . In Gegenwart von viel freier Säure ist die Reduktion unvollständig; man verdünnt die Lösung daher zweckmäßig auf 200 cm^3 , neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak und reduziert; auf vollständige Reduktion des Fe wird in einem Tropfen der Flüssigkeit mittels Rhodanammonium geprüft. Siehe hierzu E. T. Allen und J. Johnston, Zeitschrift f. Anorg. Chemie 69, 115, 1910.

2) Siehe hierzu die Ausführungen von W. A. Wahl, Beiträge zur Chemie der Meteoriten, Zeitschrift f. Anorg. Chemie 69, 70, 1910.

3) J. P. Treadwell, Analytische Chemie II, 519, 1917.

0,01 mg MnO und 0,01 mg Cr_2O_3 in je 100 cm^3 . Als Kolorimeter wurde der Schmidt-Haenschsche Apparat mit Lummer-Brodhunschem Prisma benützt.

Die Menge des Chroms in dem dunklen Anteil des Steines war übrigens so groß, daß sie auch jodometrisch mit einer auf Kaliumjodat eingestellten $\frac{1}{100}$ n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0,00017 \text{ Cr}$) kontrolliert werden konnte.

Die Titansäurebestimmung darf in Meteoriten wegen der großen Menge vorhandenen Eisens nicht in der üblichen Form ausgeführt werden: Die mit $15 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (d 1,4) versetzte Lösung wird vielmehr nach J. H. Walton (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 481, 1907) mit 6 cm^3 50% Phosphorsäure versetzt, nach Zugabe von genügend Wasserstoffperoxyd auf 200 cm^3 aufgefüllt und mit einer eingestellten und der gleichen Menge Phosphorsäure versetzten Kontrolllösung verglichen. Die Phosphorsäure bringt die gelbe Färbung der Ferrisalze zum Verschwinden; da aber Phosphorsäure andererseits wieder die Färbung der Titanlösung schwächt, so muß die Vergleichslösung die gleiche Menge Phosphorsäure enthalten.

Auf Ba, Sr, Zr und seltene Erden wird im unmagnetischen Teile in einer größeren Sonderprobe nach den Methoden W. F. Hillebrands¹⁾ gesucht. Auf nassem Wege wenigstens konnte keines dieser Elemente aufgefunden werden. In einer größeren Einwaage beider Anteile wurde weiter auf Sb, As, Pb, Sn, W, U und Zn, Elemente, die zuweilen, namentlich in älteren Meteoritenanalysen angegeben werden²⁾, geprüft, doch war das Resultat negativ. Lediglich etwas Cu und Spuren von C (Graphit) im dunklen Anteil konnten nachgewiesen werden.

I. Resultate der chemischen Analyse des dunklen Anteiles.

Das Gewicht der magnetischen Probe war 2,3655 g, das der unmagnetischen Probe 8,2584 g³⁾. Das spezifische Gewicht des dunklen Anteiles wurde zu 3,52 gefunden.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

Fe	26,63%	FeO	8,72% ⁴⁾
Ni	3,26	MnO	—
Co	0,23	MgO	11,68
Fe	4,23	CaO	0,69
S	2,43	P_2O_5	0,22 ⁵⁾
SiO_2	14,71	Unl.	26,78
Al_2O_3	0,47		100,05%

¹⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine (engl.), Dep. of the Interior. Bull. 700, Washington 1919.

²⁾ Siehe hierzu die Ausführungen von G. P. Merrill, Nat. Acad. of Sci., Vol. XIV, 1, Washington 1916.

³⁾ Einschließlich 0,6335 g Unlös. aus dem magnetischen Anteile.

⁴⁾ Bestimmt gelegentlich der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteile.

⁵⁾ P_2O_5 wurde bei der Berechnung der Bauschanalyse als Merrillit und nicht als Schreibersit verrechnet, weil sich beträchtliche Mengen davon auch im nichtmagnetischen Teile des hellen Anteiles vorfinden.

Belegzahlen: Einwaage 2,3655 g.

Auswaagen: SiO_2 : 0,3480, Al_2O_3 : 0,0112, 0,8900 Fe titrimetrisch mittels $\frac{1}{10}$ KMnO_4 (1 cm^3 = 0,005611 g Fe) = 26,63%. Fe nach Abzug von 6,77% Fe (= 8,72% FeO) für 11,68% MgO , bestimmt in der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteil und 4,23% Fe für Troilit; 0,7635 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,2765 MgO , 0,0163 CaO , 0,4187 BaSO_4 = 0,0575 S, 0,0826 Ni + Co (elektrolytisch), 0,0771 Ni, 0,1317 P_2O_5 · 24 MoO_3 = 0,0053 P_2O_5 .

0,6335 Unlösliches mit dem Unmagnetischen vereinigt und bei der Berechnung der Bauschanalyse vom magnetischen Anteil abgezogen.

B. Analyse des unmagnetischen Teiles.

{ Fe	2,36%	MnO	0,11%
{ Ni	0,31	MgO	25,04
{ Co		CaO	1,30
{ Fe	3,19	K_2O	0,61
{ S	1,83	Na_2O	3,03
SiO_2	44,66	P_2O_5	Spur
TiO_2	0,05	Cl	0,06 ¹⁾
Al_2O_3	3,26	H_2O^-	0,10 ²⁾
Cr_2O_3	0,99	H_2O^+	0,00 ³⁾
Fe_2O_3	0,19		
FeO	13,12		100,21%

Belegzahlen:

1. Einwaage 1,0085 g; 0,4504 SiO_2 , 0,2772 Sesquioxyde = 27,4%, davon abgezogen 23,19% Gesamteisen, 0,05% TiO_2 und 0,99% Cr_2O_3 ; Rest 3,26% Al_2O_3 ; 0,0031 Ni + Co (elektrolytisch), 0,0131 CaO , 0,6975 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,2525 MgO ; titrimetrisch mittels $\frac{1}{10}$ n KMnO_4 0,1622% Gesamteisen im Pyrosulfataufschluß der Sesquioxyde = 23,19% Fe_2O_3 .

2. Einwaage 2 g. 0,2673 BaSO_4 = 0,0367 S. 0,0136 Cr = 0,01997 Cr_2O_3 jodometrisch mittels $\frac{1}{100}$ n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 cm^3 = 0,00017 g Cr); BaO in Spuren, SrO fehlt.

3. Einwaage 0,5116 g. Titrimetrisch 0,0814 Fe = 0,1047 FeO = 20,26% FeO (= 22,53% Fe_2O_3); davon abgezogen 3,04% FeO für metallisches Eisen und 4,10% FeO für Troilit; Rest 13,12% FeO.

4. Vom Gesamteisen 23,19% Fe_2O_3 abgezogen 22,53% Fe_2O_3 für 20,26% FeO und 0,47% Fe_2O_3 = 0,42% FeO äquivalent 0,99% Cr_2O_3 ; Rest 0,19% Fe_2O_3 .

5. Einwaage 0,5006 g. Summe der Alkalichloride 0,0408, K_2PtCl_6 0,0175, KCl 0,0054, NaCl 0,0354; K_2O 0,0031, Na_2O 0,0152 nach Abzug von 0,00032 K_2O und 0,0035 Na_2O Verunreinigung aus 4 g CaCO_3 .

6. Auf P_2O_5 wurde in einer besonderen Einwaage geprüft und nur „Spuren“ festgestellt. Im salpetersauren Auszug des nicht magnetischen, Anteiles konnte ferner eine sehr geringe Menge Cl nachgewiesen werden.

Die Ferroisenbestimmung wurde doppelt ausgeführt und der Mittelwert berechnet; bei der Untersuchung des unlöslichen Rückstandes im Flußsäure-Schwefelsäureaufschluß zeigte sich dieser aus Chromit bestehend; das für die Berechnung dieses Mineralen notwendige FeO wurde daher bei der Berechnung der

1) Vermutlich an Spuren Apatit gebunden, da nicht wasserlöslich.

2) Bez. auf lufttrockene Substanz.

3) Nach Brush-Penfield.

Bauschanalyse vom Gesamteisengehalt und nicht vom erhaltenen FeO-werte in Abrechnung gebracht.

Die reichliche Gegenwart von Troilit beeinflusste die „FeO“-Bestimmung nicht, da nur Spuren Fe_2O_3 vorhanden waren; auch eine Erhöhung des FeO-wertes durch mitreduziertes V_2O_5 war nicht zu befürchten, da Vanadin fehlte.

C. Analyse der HCl-löslichen Silikate im dunklen Anteil.

Probe I: Eine besondere Analyse wurde durchgeführt, um die Zusammensetzung der HCl-löslichen Silikate zu ermitteln; 1,0320 g des unmagnetischen Materials wurden mit Salzsäure der Dichte 1,06 (12%) je eine halbe Stunde am Wasserbade behandelt und durch ein Filter mehrere Male vorsichtig dekantiert, bis die überstehende Lösung keine Eisenfarbe mehr aufwies. Hernach wurde der Rückstand wie bei der Analyse des metallischen Anteils mit 5% Sodalösung durch $\frac{1}{4}$ stündiges Digerieren am Wasserbade von der löslichen Kieselsäure befreit¹⁾ und im Filtrat die Kieselsäure und das Verhältnis $\text{MgO}:\text{FeO}$ bestimmt.

Nach Abzug von 8,82% FeO für FeS und 0,37% FeO für Fe_2O_3 , bestimmt bei der Analyse des unmagnetischen Materials²⁾ erhielt man folgende Zahlen:

I.		2. Sauerstoffverhältnis.
SiO_2	33,55%	17,80
$\text{FeO}^3)$	23,55	5,25
MgO	31,55	12,52
CaO	0,19	0,05
Sauerstoffverhältnis: 0,9987.		17,82

3. Molekularverhältnis:

$$\left. \begin{array}{l} 55,54 \\ 32,78 \\ 78,25 \\ 0,34 \end{array} \right\} 111,37 \dots \dots \dots \frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 2$$

Probe II: 1,5615 g Substanz mit Salzsäure derselben Konzentration wie oben behandelt, ergab folgende Zahlen:

I.	2. Sauerstoffverhältnis	3. Molekularverhältnis
SiO_2	34,17%	18,08
$\text{FeO}^3)$	23,96	5,35
MgO	31,92	12,65
CaO	0,11	0,08
		56,67
		33,35
		79,17
		0,20
		112,72

$$\text{Sauerstoffverhältnis: } 1 \frac{\text{RO}}{\text{SiO}_2} = 2.$$

¹⁾ Nach der Vorschrift von F. P. Treadwell, loc. cit. II, 434, 1927.

²⁾ 3,19 Fe = 4,10 FeO in 46,47% HCl-löslichem Silikat, bzg. auf 100 = 8,82% FeO, 0,19 Fe_2O_3 = 0,17 FeO in 46,47% HCl-löslichem Silikat bzg. auf 100 = 0,37% FeO.

³⁾ Nach Abzug der äquivalenten Menge FeO für Troilit und Limonit.

Aus dem Verhältnis $\text{MgO} : \text{FeO}$ in Probe I = 78,25 : 32,78 würde im dunklen Anteil ein Olivin der Zusammensetzung $2,4 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ resultieren oder in Molprozenten: 71 Mg_2SiO_4 · 29 Fe_2SiO_4 .

Dasselbe Verhältnis ergab sich beim Kontrollversuch in Probe II.

Offenbar ist aber in beiden Proben der Olivin etwas zu eisenreich bestimmt, weil bei der Digestion mit Salzsäure Eisen aus dem Glasanteil mit herausgelöst wird. Für die Berechnung der Mineralzusammensetzung in der Bauschanalyse muß daher eine Olivinzusammensetzung in Anrechnung gebracht werden, wie sie sich auf Grund der mikroskopischen Untersuchung aus der Dünnschliffuntersuchung ergibt.

D. Bauschanalyse aus den Teilanalysen A und B.

Atom- und Molekular-Verhältnisse			Atom- und Molekular-Verhältnisse		
	%			%	
{ Fe	8,25	0,1478	MnO	0,09	0,0013
{ Ni	1,03	0,0176	MgO	23,47	0,5821
{ Co	0,05	0,0010	CaO	1,24	0,0221
{ Fe	3,64	0,0652	K ₂ O	0,51	0,0054
{ S	2,08	0,0652	Na ₂ O	2,50	0,0403
SiO ₂	40,70	0,6750	P ₂ O ₅	0,05	0,0003
TiO ₂	0,04	0,0005	Cl	0,049 ¹⁾	0,0014
Al ₂ O ₃	2,81	0,0275	H ₂ O ⁻	0,08	0,0044
Cr ₂ O ₃	0,82	0,0054	H ₂ O ⁺	0,00	
Fe ₂ O ₃	0,16	0,0010			
FeO	12,89	0,1794		100,46	

II. Resultate der chemischen Analyse des hellen Anteiles.

Das Gewicht der magnetischen Probe war 1,1050 g, das der unmagnetischen Probe 8,5375 g²⁾.

Das spezifische Gewicht der Gesamtprobe, wie bei dem dunklen Anteil mittels der hydrostatischen Waage bestimmt, war 3,46.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

{ Fe	59,61%	FeO ³⁾	3,95 %
{ Ni	8,57	MnO	—
{ Co	0,61	MgO	6,55
{ Fe	2,12	CaO	0,23
{ S	1,22	P ₂ O ₅	0,19
SiO ₂	6,56	Unl.	11,35
Al ₂ O ₃	0,27		100,33 %

¹⁾ An Apatit gebunden.

²⁾ Einschließlich 0,1254 Unlös. aus dem magnetischen Anteile.

³⁾ Bestimmt bei der Analyse des löslichen Teiles des unmagnetischen Materiales.

Belegzahlen:

Einwaage: 1,1050 g. SiO_2 0,0725, Al_2O_3 0,0029. 0,7084 Fe titrimetrisch mit $\frac{1}{10}$ KMnO_4 (1 cm^3 = 0,005611 g Fe) = 59,61% Fe nach Abzug von 2,37% Fe (= 3,05% FeO) für 6,55% MgO , bestimmt bei der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteil und 2,12% Fe für Troilit; 0,2000 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0724 MgO ; 0,0025 CaO ; 0,0980 BaSO_4 = 0,0135 S; 0,1015 Ni + Co elektrolitisch, 0,0938 Ni; 0,0570 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3$ = 0,0022 P_2O_5 .

0,1254 Unlösliches mit dem Unmagnetischen vereinigt und bei der Berechnung der Bauschanalyse vom magnetischen Anteil abgezogen.

B. Analyse des unmagnetischen Teiles.

{ Fe	1,30%	FeO	13,17%
{ Ni	0,20	MnO	0,05
{ Co		MgO	26,27
{ Fe	3,08	CaO	2,32
{ S	1,77	K ₂ O	0,17
SiO ₂	42,62	Na ₂ O	2,34
TiO ₂	0,12	P ₂ O ₅	0,18
Al ₂ O ₃	6,47	Cl.	0,02 ¹⁾
Cr ₂ O ₃	0,04	H ₂ O ⁻	0,03
Fe ₂ O ₃	0,02	H ₂ O ⁺	0,00
			100,17%

Belegzahlen.

1. Einwaage: 1,0260 g. 0,4373 SiO_2 , 0,2829 Sesquioxyde = 27,57%, davon abgezogen 20,94% Gesamtisen, 0,12% TiO_2 und 0,04% Cr_2O_3 ; Rest 6,47 Al_2O_3 . 0,0021 Ni + Co, 0,0238 CaO , 0,7445 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,2696 MgO . Titrimetrisch mittels $\frac{1}{10}$ KMnO_4 0,1670 Gesamtisen im Pyrosulfataufschluß der Sesquioxyde = 20,94% Fe_2O_3 .

2. Einwaage 2 g. 0,2520 BaSO_4 = 0,0354 S.

0,04% Cr_2O_3 kolorimetrisch mit K_2CrO_4 1 cm^3 = 0,0001 Cr_2O_3 .

BaO und SrO wurde ebenso wie ZrO_2 nicht angetroffen.

3. Einwaage 0,5185 g. Titrimetrisch 0,0758 Fe = 0,0975 FeO = 18,81% FeO (20,90% Fe_2O_3); davon abgezogen 1,67% FeO = 1,30% Fe für metallisches Eisen und 3,97% FeO = 3,08% Fe für Troilit; Rest 13,17% FeO.

4. Vom Gesamtisen 20,94% Fe_2O_3 abgezogen 20,90% Fe_2O_3 für 18,81% FeO und 0,02% FeO = 0,021% Fe_2O_3 äquivalent 0,04% Cr_2O_3 ; Rest 0,02% Fe_2O_3 .

5. Einwaage 0,5060 g. Summe der Alkalichloride 0,0305 g, K_2PtCl_6 0,0058, KClO_4 0,0018, NaClO_4 0,0287, K_2O 0,0008, Na_2O 0,0117 nach Abzug von 0,0032 K_2O und 0,0035 Na_2O Verunreinigung aus 4 g CaCO_3 .

6. Einwaage 1 g. 0,0477 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3$ = 0,0018 P_2O_5 .

C. Analyse der HCl-löslichen Silikate.

Die Analyse wurde ebenso wie in dem dunklen Anteile des Steines an 1,0852 g Probe durchgeführt. Nach Abzug von 7,54% FeO für FeS und 0,03 FeO für Fe_2O_3 , bestimmt bei der Analyse des unmagne-

¹⁾ An Apatit gebunden.

tischen Materiales und auf 100 Teile des HCl-löslichen Anteiles umgerechnet¹⁾, erhielt man folgende Zahlen:

1.	2. Sauerstoff- verhältnis	
SiO ₂	33,29 %	17,67
FeO	17,96	4,00
MgO	34,42	13,66
Sauerstoffverhältnis: 1,0005.		
3. Molekularverhältnis		
SiO ₂	55,21	
FeO	25,00	
MgO	85,37	110,37

Aus dem Verhältnis MgO : FeO = 85,37 : 25,00 ergäbe sich ein Olivin der Zusammensetzung 3,41 Mg₂SiO₄ · Fe₂SiO₄ oder in Molprozenten: 77 Mg₂SiO₄ · 23 Fe₂SiO₄.

D. Bauschanalyse aus den Teilanalysen A und B.

Gew.-%		Atom- und Molekular- verhältnisse	Gew.-%		Atom- und Molekular- verhältnisse
Fe	8,06	0,1443	FeO	12,16	0,1692
Ni	1,18	0,0201	MnO	0,05	0,0007
Co	0,07	0,0011	MgO	24,26	0,6017
Fe	3,00	0,0537	CaO	2,10	0,0374
S	1,72	0,0537	K ₂ O	0,15	0,0016
SiO ₂	38,99	0,6466	Na ₂ O	2,09	0,0337
TiO ₂	0,11	0,0014	P ₂ O ₅	0,18	0,0013
Al ₂ O ₃	5,79	0,0566	Cl ²⁾	0,02	0,0005
Cr ₂ O ₃	0,04	0,0003	H ₂ O ⁻	0,03	0,0017
Fe ₂ O ₃	0,02	0,0001	H ₂ O ⁺	0,00	
			100,02		

III. Bauschanalyse des Meteorsteines von Lanzenkirchen.

Aus den Bauschanalysen des dunklen und hellen Anteiles läßt sich unter Zuhilfenahme der Gesamtgewichte 9,9904 g für den dunklen und 9,5171 g für den hellen Anteil die Bruttozusammensetzung des ganzen Steines wie folgt (s. S. 138) berechnen.

Aus den Bauschanalysen des hellen und des dunklen Anteiles erkennt man die sehr ähnliche chemische Zusammensetzung der beiden Fraktionen unseres Steines; der dunkle Anteil (d 3,52) enthält aber etwas mehr Kieselsäure und Eisen und etwas weniger Magnesia gegenüber dem hellen Anteil des Steines (d 3,46).

¹⁾ 3,08 Fe = 3,97 FeO in 52,57 HCl löslichem bzg. auf 100 = 7,54 FeO.
0,02 Fe₂O₃ = 0,018 FeO in 52,57 HCl-löslichem bzg. auf 100 = 0,03 FeO.

²⁾ An Apatit gebunden.

	Gew.-%	Atom- u. Molekular- verhältn.	Mole- kular- -%		Gew.-%	Atom- u. Molekular- verhältn.	Mole- kular- -%
Fe	8,16	0,1462	8,01	FeO	12,53	0,1744	9,55
Ni	1,10	0,0187	1,02	MnO	0,07	0,0010	0,05
Co	0,06	0,0010	0,05	CaO	1,66	0,0296	1,62
Fe	3,32	0,0595	3,26	MgO	23,58	0,5848	32,06
S	1,90	0,0595	3,26	K ₂ O	0,27	0,0029	0,16
SiO ₂	39,86	0,6610	36,19	Na ₂ O	2,29	0,0369	2,02
TiO ₂	0,07	0,0009	0,05	P ₂ O ₅	0,11	0,0008	0,04
Al ₂ O ₃	4,26	0,0417	2,28	Cl	0,03	0,0008	0,04
Cr ₂ O ₃	0,44	0,0029	0,16	H ₂ O	0,05	0,0028	0,15
Fe ₂ O ₃	0,09	0,0006	0,03	Summe	99,85	1,8260	100,00

Der dunkle Anteil enthält ferner etwas mehr Glas als der helle; man könnte den hellen Anteil als ein basisches Differentiationsprodukt auffassen, das bei der Auskristallisation in der dunklen Masse gewissermaßen steckengeblieben ist. Sowohl der dunkle als auch der helle Anteil des Meteorsteines von Lanzenkirchen gehören dem von G. T. Prior aufgestellten „Baroti“-Typus an.

Im folgenden seien die charakteristischen Zahlen zusammengestellt:

1. Dunkler Anteil: 9,33 % Nickeleisen von der Zusammensetzung: Fe 8,25 %, Ni 1,03 %, Co 0,05 % (auf 100 bezg. 88,42 % Fe, 11,04 % Ni, 0,54 % Co); das Verhältnis Fe: Ni (+ Co) ist 7,6; das Material enthält 5,72 Troilit, 1,21 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO in dem silikatischen Anteil ist etwa 3,2.

2. Heller Anteil: 9,31 % Nickeleisen von der Zusammensetzung: Fe 8,06 %, Ni 1,18 %, Co 0,07 % (auf 100 bezg. 86,58 % Fe, 12,67 % Ni, 0,75 % Co); das Verhältnis Fe: Ni (+ Co) ist 6,5; das Material enthält 4,72 Troilit, 0,06 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO in dem silikatischen Anteil ist 3,5.

3. Zusammensetzung des ganzen Steines: 9,32 % Nickeleisen von der Zusammensetzung Fe 8,16 %, Ni 1,10 %, Co 0,06 % (auf 100, bezg. 87,56 % Fe, 11,80 % Ni, 0,64 % Co); das Verhältnis Fe: Ni (+ Co) ist 7; der Stein enthält 5,22 Troilit, 0,64 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO im Olivin ist etwa 3,4—3,5. Das Verhältnis MgO: FeO im Bronzit ist nahezu 4.

Mineralogisches Institut der Universität Wien.

Fluoreszenzanalyse von Skapolithen.

Von **Herbert Haberlandt** und **Alexander Köhler**, Wien.

In einem vor kurzem erschienenen Bericht¹⁾ konnte im Fluoreszenzspektrum eines im ultravioletten Licht²⁾ hellgelb leuchtenden Skapolithes von Grenville in Kanada eine wirksame Beimengung von Uran qualitativ nachgewiesen werden. Bei Vorkommen von Arendal, Baikalsee, Grönland wurde dieselbe gelbe Fluoreszenz mit dem gleichen diskontinuierlichen Uranspektrum erst nach dem Ausglühen erhalten, während andere Vorkommen, so z. B. Pargas in Finnland auch bei dieser Behandlungsweise nur undeutliche Fluoreszenz erkennen ließen. Es wurde vermutet, daß die wirksame Uranbeimengung mit der Einwirkung saurer Lösungen bei der Bildung der betreffenden Skapolithvorkommen in Zusammenhang steht.

Um eine Übersicht auf breiterer Basis zu gewinnen, wurde eine größere Anzahl von Skapolithvorkommen verschiedener Herkunft und Bildungsweise systematisch auf ihre Fluoreszenz im unbehandelten Zustand und nach dem Glühen (im Porzellantiegel mit dem Gebläse, z. T. bei Splittern mit dem Lötrohr auf der Kohle) geprüft und ihr Fluoreszenzspektrum mit dem Hauer-Kowalskischen Lumineszenzspektroskop bei gewöhnlicher Temperatur und z. T. auch bei der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet. Diese Beobachtungen konnten durch das Entgegenkommen der Herren Professoren Stefan Meyer und Karl Przibram im Wiener Radiuminstitut vorgenommen werden, wofür wir unseren besten Dank sagen.

Die Beobachtungsergebnisse sind in der beigegeführten Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

¹⁾ H. Haberlandt, Fluoreszenzanalyse von Mineralien, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 332, Wien. Ber., IIa, 143, II, 1934. Siehe hier auch Literaturangaben über Skapolith!

²⁾ Benutzt wurde eine Quecksilberlampe mit Filter und einer vorgeschalteten Kupfersulfatlösung und die Haitinger-Reichert'sche U.V.-Lampe.

Fundort	Ausbildung, Farbe und Paragenese	Fluoreszenzfarbe		Spektroskop. Befund in Bezug auf U
		im Natur- zustand	nach Er- hitzung	
Arendal, Norwegen	grauweiße Kristalle auf Quarz mit Muskovit grünes derbes Stück mit Biotit und Feldspat	weißlich stellenweise orange, sonst dumpf	gelb stellenweise orange	+ + ¹⁾
" , "	graugrün stengelig mit Magnetit blaßgelbgrüne Stengeln auf Kalkspat	rötlichgelb schwach rötlich	gelb "	+ +
" , "	grauweiße Kristalle mit Pyroxen derbstengelig mit Titanit	schwach weißlich rötlich orange	orange "	+ + ¹⁾
Snarum, Norwegen	dunkler Kristall mit Quarz und Magnetkies großer grünlicher Kristall	dumpf gelblichweiß	schwach orange ○	- ○
Bamle, Norwegen	grauweißes stengeliges Bruchstück blaßviolettgraue Kristalle mit Kalzit und Pyroxen	dumpf schwach rötlich	dumpf gelb	- +
Tunaberg, Schweden	große Kristalle auf Magnetit lauchgrüne Kristalle mit Hornblende und Titanit in Kontaktmarmor	dumpf "	○ schwach gelb bis bläulich	○ -
Guljar, "	dunkle Kristalle in Kontaktmarmor	"	orange gelb	+ ○
Gellivare, "	gelblich graue Körner in dunklem Kontakt-Biotit- schiefer	"	"	-
Pargas, Finnland	bräunlichgrauer Einzelkristall bläulich derbkristallin (Glaukolith) mit Muskovit	schwach gelblich	orange gelb	+ ¹⁾ ○
Laurinkari, "	gelblich graue Körner in dunklem Kontakt-Biotit- schiefer	dumpf rötlichorange	○ gelb	○ +
Sodankylä Finnisch-Lappland	gelblichweiße Stengeln mit Kalzit und Biotit grauweiße Kristalle mit Albit (Peristerit) und Pyroxen	schwach gelblich gelblichweiß	" "	+ +
Siudianka, Baikal-See	grauweiße Kristalle mit Phlogopit schmutzig gelbgrüne Kristalle mit Rauchquarz in Marmor	dumpf schwach rötlich- lila	dumpf gelb	- +
" , "				
Marksak Grönland				
Pierrepont, New York				
Gouverneur, "				
Rossie, "				

Diana Lewis Co. New York .	grünliche Säulen mit Titanit und Kalzit	dampf	schwach gelb	— + —
Bolton, Massachusetts	grauweiße Kristalle mit Muskovit	schwach weißlich weißlich	orange zunächst gelblich stark gegläut: rötlichgelb	
" "	violett derbstrahlend mit Muskovit		bis bläulich gelblichweiß	
" "	violettrosa stengeliges Bruchstück	schwach rötlich- lila	orange	— + —
" "	grauweiße Stengeln in Quarz	weißlich gelb	gelblichweiß	
" "	bräunlich derbstengelig (Nuttallit)	intensiv gelb weißlich	intensiv gelb dampf	— + —
Grenville, Kanada (Quebec) .	gelbgrünes Bruchstück mit Diopsid und Muskovit			
Ottawa Co., " (") .	gelblichgraue Kristalle mit Quarz, Muskovit und Graphit	gelblichorange	gelb	+
On'ario, "	gelbliche Kristalle mit schwarzer Hornblende und Titanit			
Esperito Santo (Minas Geraes), Brasilien	gelber Edelskapolith-Kristallbruchstück	himbeerrot	○	○
Serra Chibita (Rio Pardo) Brasilien	" "	"	orange	○ + —
Vesuv Monte Somma	mattweiße Kristalle in Auswürflingen	blaßorange	orange	○ + —
" " " " " "	farbloße säulenförmige Kristalle in Auswürflingen	rötlichgelb	orange	○ + —
" " " " " "	blaßrosa Kristalle mit Nephelin	blaßlila	○	○ + —
Straschkau, Mahren	weißliche Stengel mit Tremolit verwachsen	weißlich, stellen- weise rötlich- orange	gelb	
Hafnerzell bei Passau	weißliche Stengel (Passaut) in Feldspat	blaßrötlich	orange	+

○ konnte nicht untersucht werden. + ¹⁾ deutlich erkennbar erst bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Im unbehandelten Zustand tritt eine intensiv gelbe Fluoreszenz mit dem diskontinuierlichen Uranspektrum nur ausnahmsweise (bei dem Vorkommen von Grenville) auf. Durch Ausglühen wird diese Erscheinung verstärkt, durch Radiumbestrahlung (Dauer einige Tage) anscheinend nicht beeinflußt. Während des Erhitzens ist eine grüne Thermolumineszenz wahrnehmbar. Als weitere Eigentümlichkeit soll noch erwähnt werden, daß das Material beim Pulvern deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht.

Zwei Skapolithvorkommen von Ontario (Kanada) und von Bolton (Massachusetts) zeigen wohl auch im Naturzustand gelbe bzw. weißlichgelbe Fluoreszenz; jedoch ohne das charakteristische Spektrum.

Sonst ist die Leuchtfarbe meist weißlich¹⁾ oder dumpfgelb, bei manchen Stufen (von Arendal, Mähren, Vesuv u. a.) kommen auch rötlichgelbe bis rötlichviolette Farben vor. Eigentümlich ist die himbeerrote Fluoreszenz des Edelskapolithes von Brasilien.

Nach dem Glühen zeigen die meisten Vorkommen intensiveres gelbes bis rötlichgelbes Leuchten und das diskontinuierliche Uranspektrum in verschiedener Stärke, in manchen Fällen (Laurinkari, Finnland) erst bei der Temperatur der flüssigen Luft. Von dem Edelskapolithvorkommen stand uns leider nur ein kleiner Splitter zum Glühen zur Verfügung, welcher für eine spektroskopische Beobachtung nicht ausreichte.

Bei einigen geblühten Stufen (z. B. von Pargas und Snarum) war wieder das Leuchten so schwach, daß das Spektrum nur undeutlich zu erkennen war. Außer den angegebenen Farbtönen kommen bei angeschmolzenen Stücken auch bläuliche vor. Nur wenige Vorkommen (Tunaberg, Gouverneur) zeigen auch nach stärkstem Glühen so gut wie keine Fluoreszenz.

Ein violettes Stück von Bolton leuchtete schwächer, nachdem es auf eine bestimmte Temperatur erhitzt worden war und wurde durch neuerliches stärkeres Glühen wieder heller fluoreszierend.

Bezüglich eines Zusammenhanges zwischen Fluoreszenz und Bildungsweise läßt sich sagen, daß nicht nur pegmatitische Vorkommen (Arendal) die gelbe Fluoreszenz mit dem Uranspektrum nach dem Glühen zeigen, sondern auch eine Reihe von Kontaktvorkommen (Laurinkari, Vesuv u. a.). Eine Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Zusammensetzung der Skapolithe konnte nicht ge-

¹⁾ (Ottawa Co. — nach dem Glühen unter Ausscheidung von kohliger Substanz dumpf.)

funden werden; auch war keine eindeutige Abhängigkeit vom Schmelzpunkt festzustellen.

So bemerkenswert die Tatsache einer Uranbeimengung in Skapolithen auch ist, erscheint bei einer geochemischen Ausdeutung doch Vorsicht geboten, da es sich nur um geringe Spuren (siehe weiter unten!) handelt, welche infolge eines günstigen Einbaues und durch die große Empfindlichkeit des Urannachweises im Fluoreszenzspektrum erkennbar sind.

Die Möglichkeit eines verschieden günstigen Einbaues der Fluoreszenzzentren bei verschiedenen Vorkommen läßt es ferner nicht zu, eine eindeutige Beziehung zwischen Fluoreszenzhelligkeit bzw. Deutlichkeit der Uranbanden im Fluoreszenzspektrum und dem Urangehalt anzunehmen, so verlockend eine solche Auswertung auch zunächst erscheint.

Um wenigstens bei einem Vorkommen einen Einblick über die Uranmenge zu bekommen, wurde auf Anregung von Prof. V. M. Goldschmidt in Göttingen eine Bestimmung des Radiumgehaltes bei dem am stärksten leuchtenden Skapolith von Grenville mit Hilfe der Emanationsmethode im Wiener Radiuminstitut von Frau Dr. M. Blau durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Material zerkleinert und unter der Lupe solche Stücke ausgesucht, die möglichst frei von dem mitverwachsenen Diopsid waren. Dann wurden 10 g mit einer größeren Sodamenge im Platintiegel aufgeschlossen und mit verdünnter Salzsäure gelöst. Da größere Mengen von Kieselsäure dabei ungelöst blieben, welche sich infolge ihres Okklusionsvermögens für die aktive Substanz bei den Ionisationsmessungen störend bemerkbar machten, hatte Frau Dr. E. Rona vom Radiuminstitut die Freundlichkeit, sich der Mühe einer weiteren Aufarbeitung zu unterziehen. Nachdem die Gesamtlösung, zu der etwas reines Bariumchlorid zugesetzt wurde, wieder eingedampft und der Rückstand tagelang mit ca. 10% Flußsäure und etwas Schwefelsäure abgeraucht worden war, wurde neuerlich mit der vierfachen Menge von Kaliumnatriumkarbonat im elektrischen Ofen aufgeschlossen und der nunmehr vollständig gelöste Rückstand in einem Jenaer Glaskolben eingeschmolzen. Der Gehalt an Radium wurde sodann mit der Quirlmethode in der Anordnung von G. Halledauer¹⁾ von Frau Dr. M. Blau bestimmt. Dabei ergab sich für 1 g Ausgangsmaterial ein Gehalt von $7,72 \times 10^{-12}$ g Ra bzw. $2,27 \times 10^{-5}$ g U.

Beiden Damen vom Radiuminstitut sei für die Durchführung der Bestimmung bestens gedankt.

¹⁾ G. Halledauer, Wiener Ber. IIa 134, 39, 1925.

Nach einer privaten Mitteilung von Prof. V. M. Goldschmidt¹⁾ ist das Uran, sofern es als vierwertiges Uran im Skapolith enthalten ist, wahrscheinlich an Stelle des „zweiwertigen“ Calciums (bzw. des einwertigen Natriums) „abgefangen“.

Für Überlassung des Beobachtungsmateriales danken wir dem Vorstande des Mineralogischen Institutes, Herrn Prof. E. Dittler, dem Direktor der Geologischen Bundesanstalt, Herrn Hofrat W. Hammer und Herrn Bergrat H. Beck sowie den Herren Zentralkdirektor H. v. Karabacek, A. Berger, C. Reidl und Dozent L. Waldmann.

¹⁾ Siehe auch V. M. Goldschmidt, Geol. För. Stock. För. 56, 398, 1934.

Radiuminstitut und Mineralogisches Institut,
Wien im Juni 1934.

Über Entmischungen im System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als „geologische Thermometer“.

Von Hermann Borchert, Charlottenburg.

Mit 12 Abbildungen im Text und Tafel I und II.

Gliederung: Einführung. — I. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. — II. Die bei den Versuchen auftretenden Oxydationserscheinungen. — III. Hinweise zur Auswertung der Versuchsergebnisse für die Beurteilung natürlicher Vorkommen. — IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Einführung.

Bei der Untersuchung von regelmäßig im Kupferkies eingelagerten Spindeln von Magnetkies, wie sie sich beispielsweise in der Lagerstätte von Kaveltorp finden, kam der Verfasser zu dem Ergebnis, daß es sich dabei um Entmischungen handeln müsse. Sämtliche Argumente, die Schwartz [15] in seiner zusammenfassenden Arbeit über Entmischungen als Belege anführt, sprechen dafür.

Die zur Erhärtung der so gewonnenen Anschauung vorgenommenen Homogenisierungsversuche führten zu umfangreichen Untersuchungen, in deren Verlauf etwa 200 Proben aus den Lagerstätten von Kaveltorp (Ljusnarsberg), Röros, Falun, Itakambo, Mitterberg, Sudbury, Vlakfontein, Soland u. a. verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen wurden. Das Ergebnis für die FeS-Entmischungen ebenso wie für die strich- und peitschenförmig im Kupferkies eingelagerten Valleriite ist allerdings — um das gleich hier anzuführen —, daß diese in der Mehrzahl der Fälle wohl sicher aus Entmischungen anderer Art hervorgegangen sind, wie das vom FeS auch von Ramdohr [7] vermutet wird.

Zu den Versuchen wurden von einzelnen möglichst gleichmäßig zusammengesetzten Handstücken Serien bis zu 30 Stück geschnitten. Im allgemeinen wurden Bruchstücke von Schliffgröße oder fertige Anschliffe unmittelbar in elektrisch beheizte Öfen eingesetzt; bei tieferen Temperaturen wurden die Schliffe bzw. Stückserien im Öl-bade oder auch in Asbestwolle eingebettet im Ofen erhitzt. Bis auf

oberflächliche Oxydationserscheinungen sind die Ergebnisse die gleichen, die man erhält, wenn man die Anschliffe in Glasröhren einschmilzt und hohen Temperaturen aussetzt, was durch einige Vergleichsversuche geprüft wurde.

Es wird darauf verzichtet, eine auch nur tabellarische Übersicht der einzelnen Versuche und Versuchsreihen zu geben; es ist klar, daß die großenteils recht genauen Angaben über die Existenzbereiche der verschiedenen Kupfer-Eisen-Sulfide nur durch langwierige allmähliche Einengung der kritischen Temperaturen zu erzielen gewesen sind.

Als Gesamtergebnis der vorliegenden Untersuchungen wird ein Teildigramm des Systems Cu-Fe-S vorgelegt, das eine zum mindesten qualitative Übersicht gestattet. Eine quantitative Erfassung würde die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Entmischungsprodukte voraussetzen, die im vorliegenden Fall durch einige indirekte Methoden in großen Zügen sichergestellt werden konnten.

Es schien lohnend, das System von der Seite der natürlichen Mineralien her zu untersuchen, da die zahlreichen sorgfältigen synthetischen Arbeiten der am Kupferstein interessierten Metallurgen kein völlig befriedigendes Ergebnis gezeitigt haben; insbesondere lassen dabei die mineralogischen Angaben sehr viel zu wünschen übrig.

I. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.

Cubanit I, also der gewöhnliche Cubanit, ist nur bis maximal 235° stabil. Bei dieser Temperatur zerfällt er in „Cubanit II“. Dieser „Cubanit II“ hat alle Eigenschaften, die Ramdohr [7] von dem natürlichen Vorkommen bei Kaveltorp beschreibt. Er zeigt sehr ausgeprägte Längsrisse und untergeordnet Querrisse; diese Rißbildung ist am stärksten ausgeprägt, wenn man die Umwandlung bei 235° durchführt, bei höheren Temperaturen entwickelt sie sich dagegen weniger auffallend. Der künstliche „Cubanit II“ erscheint isotrop und ist etwas dunkler und brauner als Cubanit I, der ihm nur in einigen Schnittlagen sehr ähnlich wird. Außerdem zeigt „Cubanit II“ eine sehr feine Lamellarstruktur (vgl. Abb. 1 Taf. I), die auch für die natürlichen Vorkommen charakteristisch ist. Abb. 1 im Text und Abb. 2 der Taf. 1 geben Bilder von einem Schliff, der 7 Stunden bei 235° in Öl erhitzt und nur kurz nachpoliert wurde. Hierbei ist ein großer Teil von Cubanit I noch erhalten. Erwähnenswert ist, daß die optische Feinstruktur des unzersetzten Cubanits bei dieser Erhitzung unverändert geblieben ist. Die erzeugten „Cubanit-II“-Lamellen laufen entweder den ursprünglichen parallel oder durchsetzen noch häufiger die alten Strukturen unter stark abweichenden Winkeln.

Höherer Druck könnte den Zerfall des gewöhnlichen Cubanits nur nach tieferen Temperaturen unterhalb von 235° verschieben, da die Umwandlung mit einer offensichtlichen Volumenschrumpfung verbunden ist.

„Cubanit II“ läßt sich in den gewöhnlichen Cubanit zurückverwandeln. Durch mehrstündige Behandlung bei 250° wurde Cubanit I zunächst völlig in „Cubanit II“ zersetzt, wie auch durch Tiefschliffe bestätigt wurde. Dann wurde der polierte Schliff 5 Tage bei 210° in Öl erhitzt und zeigte nach kurzem Nachpolieren an zahlreichen Stellen feinste und gelegentlich auch gröbere Lamellen von anisotropem, riß-

freien Cubanit I. Gleichzeitig wurde hierbei übrigens auch etwas Vallerit im Kupferkies neugebildet. Vallerit im Kupferkies zerfällt oberhalb 225°

innerhalb von Stunden unter Zurücklassung eines Magnetkiesrückstandes.



Abb. 1. Kaveltorp, Schweden. Vergr. $250:1$. Nicols fast +. Cubanit I. hellgrau die Hauptmasse bildend, ist bei 7stündiger Erhitzung auf 235° in Öl teilweise in „Cubanit II“ zerfallen.

„Cubanit II“ ist kein einheitliches Mineral. Bei den auf 235° erhitzten Proben ist

nur bei stärkster Vergrößerung ein Lamellenwerk erkennbar. Erhitzt man jedoch Schliffe mit selbständigem Cubanit I einige Stunden auf 330° und darüber und läßt sehr langsam abkühlen, so wird dies Lamellenwerk gröber. Man erkennt, daß es zu etwa 40% aus Kupferkies und zu etwa 60% aus einem isotropen Mineral besteht. Bei diesen Anteilen der Zerfallsprodukte und der bekannten Zusammensetzung des Cubanits und des Kupferkieses muß man schließen, daß die unbekannte Komponente etwa die Zusammensetzung $\text{CuS} \cdot 4\text{FeS}$ bzw. $\text{CuS} \cdot \text{Fe}_4\text{S}_5$ hat. Ein Mineral dieser Zusammensetzung ist bekannt und von Blomstrand [1] als Chalkopyrrhotin beschrieben worden.

Wenn der Chalkopyrrhotin bisher aus natürlichen Vorkommen — außer seiner Beteiligung am Aufbau von „Cubanit II“ — noch nicht seine erzmikroskopische Bestätigung gefunden hat, so ist es doch

einigermaßen wahrscheinlich, daß dies durch einen glücklichen Zufall ebenso geschehen wird, wie es beim Vallerit kürzlich der Fall war [9]. Vielleicht ist der Chalkopyrrhotin sogar schon beobachtet worden von Ramdohr [8], denn er erwähnt als Entmischung im Kupferkies „ein merkwürdiges, bisher ausnahmslos als Magnetkies oder Cubanit angesehenes isotropes Mineral, das breit lanzettlich //(100) und (101) dem Kupferkies eingelagert ist, oder in das noch häufiger der Kupferkies seinerseits sich so einordnet“.

Der Chalkopyrrhotin ist das bei höheren Temperaturen beständige, eisenreichste Kupfersulfid. Es mußte nach den Paragenesen der hochtemperierten Sulfidlagerstätten vermutet werden, daß der

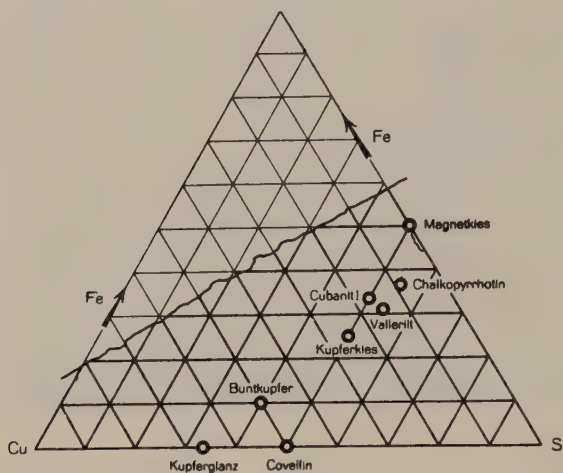


Abb. 2. Übersicht der Mineralien im System Cu-Fe-S.

Chalkopyrrhotin, der sich bei 235° bereits aus Cubanit bildet, bei dieser Temperatur nur metastabil ist. Dies ist tatsächlich der Fall. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß Chalkopyrrhotin bei 255° zwar noch, bei 240° dagegen sicher nicht mehr endgültig beständig ist, was durch 28tägige Er-

hitzung auf 240° bewiesen wurde.

Der isotope Chalkopyrrhotin ist im Anschliff gegen Magnetkies von fahlgrünlich-gelber Farbe. Gegen Kupferkies, der eine Spur weicher ist, wirkt er lichtbräunlich.

Kupferkies und Magnetkies sind bei höheren Temperaturen nicht nebeneinander beständig. Schon bei 300° beginnt FeS im Verlauf einiger Tage merklich in Kupferkies einzuwandern und umgekehrt. Die Magnetkiesstrukturen bleiben hierbei bis über 600° erhalten, während der Kupferkies bei etwa 600°, jedoch sicher oberhalb von 550° eine Umkristallisation zu erfahren scheint. Nur die feinen Fiederstrukturen von Magnetkies verschwinden bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Die Mehrzahl der erhitzten Proben enthielt zufällig keinen geflammten Magnetkies. Eine andere Kaveltorper Probe ergab, daß bei 3stündiger Behandlung bei 250° nur noch die breiteren (primären) Bänder von der ursprüng-

lichen Flammenstruktur erhalten geblieben sind. Ob die Homogenisierung der Flammen mit der Umwandlung zusammenhängt, die bei 136° vermutet wird, muß einstweilen offen gelassen werden.

Die Einwanderung von FeS aus Magnetkies in Kupferkies ist mikroskopisch gut zu verfolgen. Läßt man die Diffusion oberhalb von 450° vor sich gehen und schreckt in Wasser ab, so zeigt der Schliff um die Magnetkieskörner einen Saum von fahlgelbgrüner Farbe, der ziemlich scharf gegen das Gelb des Kupferkieses abstößt. Läßt man dagegen langsam erkalten, so zeigt sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Magnetkieses der gleiche homogene Saum. Diesem folgt nach außen ein Lamellenwerk, das zunächst aus überwiegend Chalkopyrrhotin und wenig Kupferkies und in größerem Abstand aus überwiegend Kupferkies mit nur noch vereinzelt Lamellen von Chalkopyrrhotin besteht. Taf. I Abb. 3 und Abb. 3 im Text zeigen Ausschnitte derartiger Gebilde. Der Chalkopyrrhotin stellt stets die konkaven Anteile beim Aufbau des Lamellenwerks, während auch vereinzelte Kupferkieseinlagerungen im Chalkopyrrhotin immer ausgeprägte Spindelformquerschnitte aufweisen.

Erhitzt man eine Magnetkies-Kupferkiesverwachsung

etliche Stunden auf 350°, so zeigen die Reaktionshöfe abgeschreckter Schliffe überwiegend das Lamellenwerk, und nur ein sehr schmaler Saum um den Magnetkies besteht aus vorherrschend Chalkopyrrhotin, aus dem nur bei sehr langem Anlassen bei 300° noch einige Kupferkieslamellen zur Entmischung gebracht werden können. Erhitzt man eine Stunde auf 400° und schreckt ab, so zeigt sich um den Magnetkies herum eine fast homogene Masse, deren äußerer Rand jedoch oft von ziemlich groben Chalkopyrrhotinlamellen gebildet wird, die in reinen Kupferkies vorstoßen. Bei gleicher Vorbehandlung und 2stündigem Verweilen bei 320° ist jedoch die homogene Zone bereits

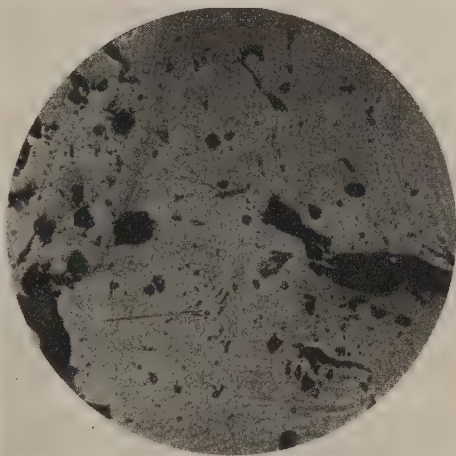


Abb. 3. Röros, Norwegen. Vergr. 200:1. Erhitzungsgeschichte, wie Schliff von Taf. I Abb. 3. — Magnetkies mit Entmischungen von Chalkopyrrhotin (links) hat Chalkopyrrhotin gebildet, in den sich zunehmend nach außen Kupferkiesspindeln einlagern. Längs unterhalb einer Spalte (rechts auf dem Bild) sind Buntkupferentmischungen vorhanden, denen eine Zone von reinem Kupferkies folgt.

genügend entmischt, daß man die allmähliche Abnahme des Chalkopyrrhotingehaltes von innen nach außen erkennen kann.

Weitere Erhitzungsversuche dieser Art zeigten, daß bei etwa 400° ein sehr chalkopyrrhotinreicher Kupferkies einen homogenen Mischkristall bildet, während z. B. gleiche Teile Kupferkies und Chalkopyrrhotin bei dieser Temperatur bereits entmischt sind, bzw. auch primär das „Entmischungsgefüge“ ausbilden. Diese Feststellungen sind wichtig, weil aus ihnen hervorgeht, daß 1. Entmischung und allmähliche Einwanderung zu gleichen Strukturen führen kann und daß tatsächlich 2. die Chalkopyrrhotin-Kupferkieslamellensysteme sowohl „spontan“ als auch durch allmähliche

Einwanderung „primär“ entstehen können.

Die Ausdehnung der Magnetkieshöfe (vgl. Taf. II Abb. 4) ergibt die Möglichkeit, die Einwanderung von FeS in Kupferkies bei verschiedenen Temperaturen

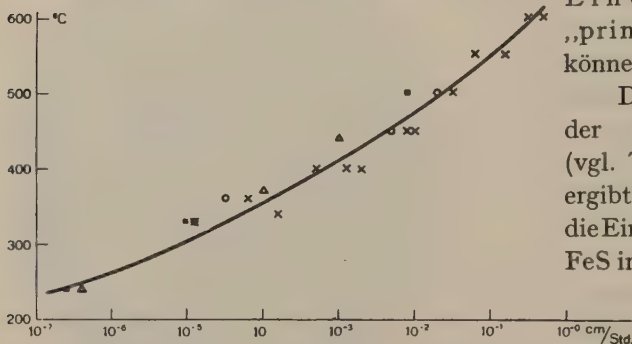


Abb. 4. Einwanderungsgeschwindigkeiten von FeS aus Magnetkies in Kupferkies — bzw. unterhalb 250° Rückwanderung von FeS aus Chalkopyrrhotin in Magnetkies — in cm/Stunde in Abhängigkeit von der Temperatur.

messend zu verfolgen. Bei 5 tägigem Verweilen bei 275° ist der Reak-

tionssaum minimal und erst oberhalb 320° gewinnt der Hof schon in Stunden beträchtliche Ausdehnung, während bei 600° eine Geschwindigkeit von fast 1 cm/Stunde erreicht wird. Naturgemäß sind Messungsergebnisse bei einem körnigen Magnetkies-Kupferkiesgemenge bei höheren Temperaturen über 550° nur mit kurzen Expositionszeiten von wenigen Minuten zu erzielen, weil sonst die einzelnen Kontakthöfe ineinander fließen, während bei 260° Wochen notwendig sind, um winzige Säume zu erzeugen. Abb. 4 gibt eine Übersicht der Messungsergebnisse, wobei die Ausdehnung der Höfe und die Erhitzungszeiten auf Geschwindigkeit in cm/Stunde umgerechnet worden sind. Die absolute Diffusionsgeschwindigkeit, deren Feststellung auf einer genauen Erfassung des nicht mehr entmischten Eisensulfidgehaltes basieren müßte, dürfte nur unwesentlich größer sein als die Kurve von Abb. 4 angibt.

Es mag erwähnt werden, daß nur die jeweils kleinsten Abstände der Diffusionshöfe zur Vermessung herangezogen wurden, die einem

nahezu lotrechten Einfall der Kontaktfläche von Magnetkies gegen Kupferkies entsprechen müssen.

Entsprechend dem geringeren Konzentrationsgefälle von Cubanit gegen Kupferkies ergibt sich, daß die „Homogenisierung“ von Cubanit im Kupferkies wesentlich langsamer vor sich geht. Dies läßt sich mit Bestimmtheit sagen, obwohl es durch Messungen nicht vollständig belegt werden kann, weil hierbei die ursprünglichen Korngrenzen meist nicht mehr zu erkennen sind. Abb. 5 zeigt den Übergang einer ehemaligen Cubaniteinlagerung zum Kupferkies.

Die Erhaltung des Kupferkieskorngefüges geht so weit, daß bei der FeS-Ein- und -Durchwanderung das entstehende

Entmischungsprodukt, schnelle Abkühlung vorausgesetzt, oft noch das ursprüngliche Gefüge nachbildet. Kupferkies erscheint bei schwächerer Vergrößerung anisotrop, wenn auch weniger ausgeprägt als normal. Bei stärkerer Vergrößerung zeigt sich aber, daß die einzelnen Körner und Lamellen ein Gitterwerk aufweisen, das von den Korn-

grenzen abhängig ist und an diesen abstößt. Die Erhaltung der ursprünglichen Kupferkieskornstruktur wurde beobachtet bis zu einer Größe der sekundären Lamellen von bis zu etwa 0,05 mm Länge. Bei größerem Entmischungsgefüge sind Abhängigkeiten der Lamellenanordnung vom ursprünglichen Gefüge nicht mehr eindeutig festzustellen; es läßt sich nicht mehr sagen, inwieweit die Grenzlinien verschieden orientierter Lamellensysteme (vgl. Taf. II Abb. 5) ursprünglichen Korngrenzen entsprechen. Feinere Lamellen werden jedenfalls sicher überfahren. Außerhalb des Bereiches der FeS-Einwanderung aus dem Magnetkies zeigt der homogene Kupferkies bis 550° stets das unveränderte Originalgefüge.

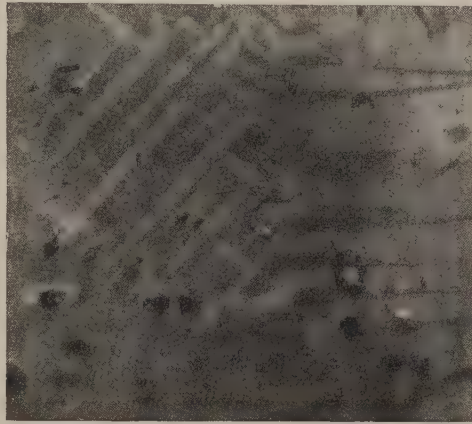


Abb. 5. Kopparberg, Schweden. Vergr. 900 : 1. Ölimmersion. Übergang einer ehemaligen Cubanitlamelle in reinen Kupferkies (hellgrau). Das Stück wurde 5 Minuten auf 600° erhitzt, dann langsame Erkaltung im Ofen. In den dunklen konkaven Chalkopyrrhotinlamellen sind feinste und gröbere Kupferkiesspindeln sichtbar.

Die Feststellung der Entmischungstemperaturen geschah hauptsächlich in der Weise, daß eine Schliiffserie vom gleichen Hand-

stück zusammen 15 oder 30 Minuten bei 600° konstant gehalten wurde, worauf dann die einzelnen Stücke nach entsprechenden Verweilzeiten bei bestimmten Temperaturen abgeschreckt wurden. Hieraus ergab sich, daß die Entmischung von Chalkopyrrhotin und Kupferkies bei etwa 450° beginnt, jedenfalls bei 470° und 460° noch nicht eingesetzt hat. Die Entmischung endet bei rd. 300°; sie mag in Wochen und Monaten bis etwa 255° noch andauern, wie auch die unten mitgeteilten Anlaßversuche zeigen.

Auf Grund der Tatsache, daß innerhalb eines Schliffes gewöhnlich die verschiedensten Entfernungen der einzelnen Magnetkieskörner in der Kupferkies-, „Grundmasse“ vertreten sind, schwankt nach der Erhitzung der Chalkopyrrhotingehalt von Ort zu Ort. Reiner Chalkopyrrhotin findet sich in unmittelbarer Umgebung des Magnetkieses (vgl. Taf. I Abb. 3), und oft sind Übergänge bis zu reinem Kupferkies zu beobachten. Die chemische Zusammensetzung kann allerdings erst nach erfolgter Entmischung abgeschätzt werden, aber rückschließend kann aus den bei bestimmter Temperatur abgeschreckten Schliffen auch die Entmischungstemperatur für bestimmte chemische Zusammensetzungen erschlossen werden.

Bei den höchsten Temperaturen von etwa 450° setzt die Entmischung ein bei etwa gleichen Teilen von Chalkopyrrhotin und Kupferkies. Bei etwa 330° entmischen auch die Glieder, die nur wenig Kupferkies im Chalkopyrrhotin und umgekehrt enthalten. Die bei höherer Temperatur entmischten groben Chalkopyrrhotinlamellen zeigen zwischen 360 und 320° sekundäre Kupferkieslamellen, während der an den Entmischungen beteiligte Kupferkies auch bei mehrtägigem Anlassen bei 275° homogen bleibt.

Die Kurve der Einwanderungsgeschwindigkeiten gibt einen Anhalt, welche Zeiten bei den verschiedenen Temperaturen notwendig sind, um vollständige Entmischung zu erzielen. Praktisch genügt zwischen 400 und 450° eine halbe Stunde, um eine ziemlich grobe Entmischung zu entwickeln, während bei 320° schon einige Stunden nötig sind, um Lamellen von über 0,1 mm Länge zu erzeugen.

Von oberhalb 450° abgeschreckte Schliffe zeigen Lamellen von maximal 0,01 mm Länge. Breite zu Länge der Lamellen verhält sich im allgemeinen durchschnittlich wie etwa 1 : 10. Lamellen von gedrungenerem Typus, die an bestimmte Schnittlagen gebunden sind und die ein Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 2 haben, kommen ziemlich selten vor.

In abgeschreckten Schliffen kann das Kupferkies-Chalkopyrrhotin-gemisch durch Anlassen zur Entmischung gebraucht werden oder genauer: es kann erreicht werden, daß Lamellen von bis zu 0,01 mm

Länge, wie sie sich beim Abschrecken ergeben, auf über 0,2 mm Länge und entsprechende Breite vergrößert werden. Bei 330° genügen zu diesem Vorgang einige Stunden, während etwa die gleiche Wirkung bei 275° erst nach 5 Tagen erreicht war.

Die Entmischung von Chalkopyrrhotin aus Magnetkies setzt bereits bei 550° ein und erstreckt sich bis etwa 350°. Es erscheint diese untere Grenze aber auch hier teilweise durch das „Einfrieren“ der Systeme bedingt. In geologischen Zeiten (d. h. in geologisch wahrscheinlichen Abkühlungszeiten!) dürfte sie — ebenso wie im später zu erwähnenden System $\text{CuFeS}_2\text{-ZnS}$ — bis 255° zu erweitern sein.

Im Gegensatz zu dem sehr regelmäßigen Lamellenwerk von Chalkopyrrhotin-Kupferkies bildet der Chalkopyrrhotin im Magnetkies mehr unregelmäßig verteilte rundliche und spindelförmige Gebilde, die einer linsenförmigen Entwicklung der Entmischungskörper entsprechen. Die bei den tiefsten Temperaturen entmischten Chalkopyrrhotineinlagerungen, die den Eindruck einer zweiten Entmischungsgeneration erwecken, erinnern in ihren zierlichen Formen an die bekannten Pentlanditflammen, wenn sie auch niemals deren filigrane Gliederung erreichen (vgl. Abb. 6).

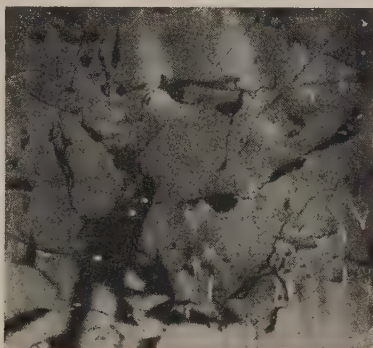


Abb. 6. Røros, Norwegen. Vergr. 200 : 1. Entmischungen von Chalkopyrrhotin aus Magnetkies, erzeugt durch ½ stündige Erhitzung auf 600° mit sehr langsamer Erkaltung im Ofen.

Es wurde schon oben erwähnt, daß der Chalkopyrrhotin, der sich nach den bisherigen Beobachtungen bei frühestens 235° beim Cubanitzerfall bildet, hierbei und bei etwas höherer Temperatur nur metastabil ist. Erhitzt man Chalkopyrrhotin-Kupferkiesverwachsungen einige Tage auf 255°, so zeigt sich — außerhalb des Bereiches der Oxydationserscheinungen, auf die noch zurückzukommen sein wird — keine Veränderung. Dagegen ergibt sich bei tagelanger Erhitzung auf 210°, daß die Chalkopyrrhotinlamellen unscharf werden und im Kupferkies nach der Art von Taf. II Abb. 6 zu zergehen beginnen. Ein auf 4 Wochen ausgedehnter Erhitzungsversuch bei $240 \pm 5^\circ$ erwies nun die Instabilität bei dieser Temperatur. Es wandert hierbei FeS aus dem Chalkopyrrhotin in den Magnetkies zurück und dieser umgibt sich mit einem Saum von Kupferkies.

Dieser in lagerstättenkundlicher Hinsicht äußerst wichtige Effekt wurde bei einer Serie von Schliffen verschiedenster Herkunft

festgestellt. Besonders demonstrativ zeigte er sich bei Schliffen von Itakambo (Schweden). Die in den Cubaniteinlagerungen enthaltenen Magnetkiesspindeln sind nach der Erhitzung sämtlich von einem Kupferkieshof umgeben (Abb. 7), während primär im Cubanit dieser Probe zwar auch Kupferkieslamellen vorkommen, aber niemals in

Form derartiger Kontakthöfe um Magnetkies.



Abb. 7. Itakambo, Schweden. Vergr. 900 : 1. Ölimmersion. Der Schliff wurde 28 Tage bei $240 \pm 5^\circ$ eingebettet in Asbestwolle erhitzt; dann wurden 3 mm abgeschliffen. — Magnetkieslamellen in ehemaligem Cubanit (oben), der seinerseits eine Lamelle im hellen Kupferkies (unten) bildet, haben durch die Erhitzung einen Saum von Kupferkies erhalten. Aus dem feinstlamellaren Chalkopyrrhotin-Kupferkiesgemenge, entstanden aus Cubanit, ist FeS in den Magnetkies zurückgewandert; reiner Kupferkies ist übrig geblieben.

Sehr gut prägt sich die Instabilität und FeS-Rückwanderung aus dem Chalkopyrrhotin in den Magnetkies auch darin aus, daß die künstlichen Chalkopyrrhotinentmischungen des Magnetkieses in Kupferkies umgewandelt werden. Die feineren Lanzetten, wie sie auch auf Taf. II Abb. 7 zu erkennen sind, bestehen nur noch aus reinem anisotropen Kupferkies, während die gröberen Entmischungen gegen den umschließenden Magnetkies einen Kupferkiessaum von gleicher Breite aufweisen, wie ihn auch die äußeren Grenzen von Magnetkies gegen Chalkopyrrhotin zeigen.

Nach den Beobachtungen wurde das Entmischungsdiagramm, Abb. 8, entworfen,

das die Verhältnisse in erster Annäherung richtig wiedergeben dürfte.

Oberhalb der Entmischungskurven haben wir es mit drei Mischkristallen zu tun, 1. mit Chalkopyrrhotin-haltigem Kupferkies, 2. mit Kupferkies- oder Magnetkies-haltigem Chalkopyrrhotin und 3. mit Chalkopyrrhotin-haltigem Magnetkies, wobei die beiden ersten zu einer einzigen Mischkristallart zusammengefaßt werden können. — Es wurde darauf verzichtet, die bei höheren Temperaturen wahrscheinlichen Sättigungskurven zu skizzieren.

Scharfe Grenzen der Chalkopyrrhotin-Kupferkiesmischkristalle gegen Kupferkies-Buntkupfer und Buntkupfer-Kupferglanz dürften

nicht bestehen, so daß das Diagramm mit einem Buntkupfer-Kupferglanzkurvenast und einer steil vom Magnetkies-Chalkopyrrhotinbuckel in das Feld hineinlaufenden Kurve vollständig von FeS bis Cu_2S reichen würde, wenn nicht den Mineralien Barracanit (CuFe_2S_4) und Barnhardtit ($\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$) doch reelle Bedeutung zukommen sollte.

Es sei nur noch angeführt, daß man — ausgehend von einem Kupferkies-Magnetkiesgemenge — nicht in den Bereich von FeS-übersättigtem Chalkopyrrhotin gelangt. Entmischungen von Magnetkies aus Chalkopyrrhotin wurden nur erhalten, ausgehend von einem Cubanit-Magnetkiesgemenge. Die Entmischung von Magnetkies findet hierbei statt in Form mehr unregelmäßig verteilter Tupfen und Reihen rundlicher Körner. Offenbar reicht das endgültig entstehende Konzentrationsgefälle von ursprünglichem Magnetkies-Kupferkies nicht zur Übersättigung von Chalkopyrrhotin mit FeS aus, weil hierbei der Magnetkies durch die zunächst vor sich gehende Kupfersulfidaufnahme der Chalkopyrrhotinzusammensetzung soweit genähert ist, daß diesem gegenüber kein wesentliches Konzentrationsgefälle mehr besteht. Bis auf die Ausdehnung der Chal-

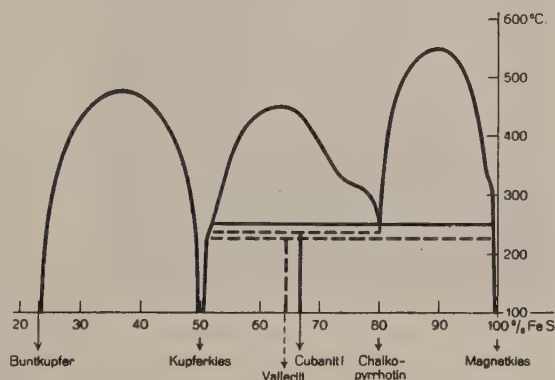


Abb. 8. Diagramm der Entmischungen und Stabilitätsbereiche im System Cu-Fe-S.

kopyrrhotinhofe um Magnetkies ergibt sich das gleiche Bild, wenn man 5 Minuten oder 4 Stunden bei 600° erhitzt.

Zu der horizontalen, von der Valleriitzusammensetzung ausgehenden Linie des Diagramms, Abb. 8, ist zu bemerken, daß Vallerit als spindel-, bajonett- oder peitschenförmige Einlagerung im Kupferkies nur bis 225° stabil ist, wie oben schon kurz berührt wurde. Bei dieser Temperatur wird er zersetzt; es wandert CuS in den umgebenden Kupferkies hinein, und Magnetkies bleibt zurück. Die wenn auch geringfügige Aufnahme von CuS macht sich übrigens optisch im Kupferkies in keiner Weise bemerkbar; es ist ja auch denkbar, daß CuFeS_2 als solches den Vallerit verläßt und derart der Magnetkiesrückstand gebildet wird.

Wird die Valleritzersetzung bei Temperaturen über 255° durchgeführt, so bildet sich als Zwischenprodukt und neben Magnetkies auch Chalkopyrrhotin. Diese Verhältnisse konnten besonders gut

an einer chilenischen Kupferkiesprobe studiert werden, die sehr reichlich mit Valleriit durchsetzt war, und die oben geschilderten Tatsachen ließen sich wohl visuell beobachten, aber auf Grund der sehr geringen Farbunterschiede und bei stärksten Vergrößerungen fast verschwindenden Anisotropieerscheinungen nur sehr unvollkommen durch Photos festhalten.

Valleriiteinlagerungen auch im Pentlandit, wie sie in einer südafrikanischen Lagerstätte, wahrscheinlich Vlakfontein, vorkommen,

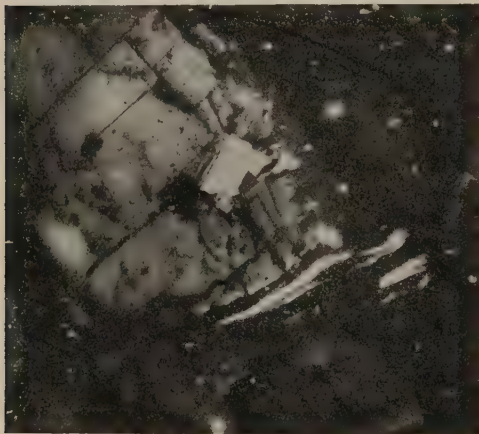


Abb. 9. Wahrscheinlich Vlakfontein, Südafrika. Vergr. 200:1. Nicols fast +. Cubanit, Bildmitte, eingelagert in Pentlandit, ist durch $1\frac{1}{2}$ -stündige Erhitzung auf $235 + 1^\circ$ teilweise in „Cubanit II“ (dunkle Lamellen) zersetzt. Zwischen Magnetkies (unten) und Pentlandit findet sich Valleriit im Silikat, der unverändert erhalten geblieben ist.

verhalten sich hinsichtlich des Zerfalls bei 225° ebenso wie diejenigen im Kupferkies. Valleriit als selbstständiges Mineral, eingebettet in Silikate oder auch als jüngeres Mineral auf Spältchen im Kupferkies, ist dagegen bei wesentlich höheren Temperaturen noch stabil. Abb. 9 zeigt Valleriit, der bei teilweisem Zerfall des Cubanits bei 235° noch im Silikat erhalten geblieben ist, und Valleriit von Ljusnarsberg und Itakambok konnte einige Stunden auf 370 und 410° erhitzt werden, ohne daß eine Zersetzung eintrat.

Voraussetzung für den Zer-

fall bei 225° ist demnach unmittelbarer Kontakt mit dem Wirtsmineral, wie er bei Entmischungen am besten gewährleistet ist. Im übrigen ist das Verhalten des Valleriits keine besondere Eigentümlichkeit. Kupferkies und Magnetkies allein sind ja auch bei noch höheren Temperaturen stabil; nur in gegenseitiger Berührung entstehen die Chalkopyrrhotinmischkristalle bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen.

Nebenbei mag erwähnt werden, daß Zinkblende oberhalb 550° in beträchtlichem Ausmaß in Kupferkies einzuwandern beginnt, während andererseits eine Wanderung von Kupferkies oder auch Magnetkies in die Zinkblende selbst bei Temperaturen von 750° noch nicht festgestellt werden konnte. W. Hellstroem hat in einer unveröffentlichten Arbeit festgestellt, daß Homogenisierung von

Magnetkies in der Zinkblende bei tagelangem Erhitzen auf 800° und Wiederentmischung nur in einer Schwefeldampfatmosfera erzielt werden konnte.

Die Zinkblende wird aus dem Kupferkies in Form der bekannten Sternchen (vgl. Taf. II Abb. 8 oben) oder auch in Perlschnurreihen (vgl. Abb. 8) wieder entmischt. Diese Entmischung setzt bereits bei 550° ein und ist bei 470° im wesentlichen beendet. Die schönsten Bilder erhält man jedoch auch hier, wenn man die Entmischung in langstündigem Verharren etwas oberhalb 300° „ausentwickelt“ und in sehr langen Zeiten dürfte sich die Entmischung auf einen noch größeren Temperaturbereich ausdehnen.

Die Sterne von Zinkblende bilden sich in reinstem Kupferkies, während die Perlschnüre mehr in Chalkopyrrhotin-reichen Gemischen entstehen. Reiner Chalkopyrrhotin läßt es nur zur Bildung allerfeinster Entmischungen kommen (vgl. Taf. I Abb. 3), wobei das obere Zinkblendekorn nur einen sehr unvollkommenen Hof von Entmischungen bekommen hat, obwohl diese nach der Erhitzungsgeschichte durchaus zu erwarten wären und an anderen Stellen desselben Schliffes auch tatsächlich vorhanden sind.

Allgemein scheinen die kupfersulfidreicheren Glieder größere innere Beweglichkeit zu haben als die eisensulfidreicheren Gemische. Es sind beispielsweise die stark Chalkopyrrhotin-haltigen Entmischungen stets feiner als diejenigen, die Kupferkies im Überschuß enthalten.

Beachtlich ist, daß ein schmaler Saum um die Zinkblendekörner herum stets fast frei von ZnS-Entmischungen ist, wie auch Taf. II Abb. 8 zeigt. Dies ist wohl so zu erklären, daß der Großkeim, nämlich das Muttermineral, die unmittelbare Nachbarschaft bei beginnender Entmischung von ZnS entblößt. Für diese Erklärung spricht auch die oft beobachtete Abnahme der Sternchengröße mit Entfernung vom ZnS-Mutterkorn. Bemerkenswert sind im übrigen die oft bizarren Formen der Zinkblendeeentmischungen, wie sie ähnlich aus natürlichen Vorkommen geläufig sind. Mit diesen experimentell als Entmischungen erzeugten Zinkblendesternchen sind die Schwierigkeiten, die ihrer Deutung als Entmischungen entgegenstehen, prinzipiell behoben.

Magnetit zeigt ebenso wie Pyrit bis etwa 600° keinerlei Anteilnahme an den Diffusionsvorgängen. Entsprechend wird auch das Chalkopyrrhotin-Kupferkiesentmischungsgefüge von beiden in keiner Weise beeinflusst; es setzt daran ab wie an Silikaten. Oberhalb 600° beginnen die feinen Magnetitlamellen im Kupferkies, die in der Kaveltorper Lagerstätte allein oder auch neben Cubanit und Magnetkies vorkommen, unscharf zu werden und zu zergehen.

Die spindelförmigen Magnetiteinlagerungen werden vom Verf. trotz der entgegengesetzten Anschauungen von Schneiderhöhn-Ramdohr [12] und Oedman [5] als Entmischungen angesehen, die älter sein müssen als sämtliche sulfidischen Entmischungen. Für diese Deutung spricht insbesondere die Tatsache, daß die Magnetitlamellen sehr häufig an kleinen Rissen verworfen erscheinen, wobei die gleichzeitig vorkommenden Cubanitlamellen glatt durchsetzen, also nicht mehr von dieser inneren Umformung erfaßt wurden. Neben der äußeren Form erscheint dies als gewichtiges Argument gegen die Deutung als jüngeren Spältchenfüllungen. Der Zusammenhang mit randlichen schmalen Magnetitsäumen, die den Kupferkies oft über größere Bereiche umgeben, ist gleichfalls in der Auffassung als Entmischungen am leichtesten zu verstehen.

Andererseits kommen regelmäßige Magnetkies-Cubanit-Kupferkiesverwachsungen, die nach Schneiderhöhn-Ramdohr [12] gelegentlich mit Oxydationserscheinungen zusammenhängen, weil dabei oft Magnetitlamellen beteiligt sind, oft auch ohne diese vor, was von Schneiderhöhn-Ramdohr auch als der häufigste Fall bezeichnet wird. Newhouse [3] hat solche von der Frood-Mine beschrieben, die einen Übergang vom Sudburytyp zum Typus Kaveltorp darstellt, und ähnlich zeigen dies auch Schiffe von Itakambo in Schweden. Bei diesem Vorkommen ist jedoch die Beteiligung von Lösungen bei der Magnetkiesbildung unverkennbar. Es kommen Spältchen vor, die nur mit Kalkspat gefüllt sind, weiter solche, die in Kupferkiesrissen neben Kalkspat auch Magnetkies führen und zwar in ähnlichen Strukturen, wie sie gewöhnlich beispielsweise bei der Markasitisierung von Magnetkies entstehen. Auch Valleriit wurde hierbei in gleicher Phase im Kupferkies neu gebildet.

Man hat bei diesen Erscheinungen jedenfalls auseinander zu halten:

- I. Einen temperaturbedingten Zerfall von Chalkopyrrhotin, der bei höheren Temperaturen gebildet wurde
 - a) bei sehr langsamer Abkühlung zwischen 255 und 235° in Kupferkies und Magnetkies,
 - b) bei langsamer Abkühlung unterhalb 235°
 1. in Cubanit und Magnetkies,
 2. in Kupferkies, Cubanit und Magnetkies.
- II. Eine temperaturbedingte Umsetzung von Chalkopyrrhotinhaltigem Kupferkies oder auch Kupferkies mit entmischten Chalkopyrrhotinlamellen
 - a) unterhalb 255° in Kupferkies mit regelmäßig oder bei sehr langsamer Abkühlung auch körnig eingelagertem oder besser ausgestoßenem Magnetkies,

- b) unterhalb 235° in Kupferkies mit Cubanitlamellen,
 - c) unterhalb 225° in Kupferkies mit Valleriitspindeln.
- III. Eine Umsetzung von Magnetkies mit Chalkopyrrhotingehalt oder auch entmischten Chalkopyrrhotinlamellen mit Temperaturbedingungen entsprechend II
- a) in Magnetkies und Kupferkies,
 - b) in Magnetkies und Cubanit.
- IV. Einen durch posthume Temperaturerhöhung bedingten Zerfall von Cubanit, wobei
- a) bei kurzer Erhitzung über 235° und schneller Abkühlung „Cubanit II“ entsteht, das heißt ein feinstlamellares Gemenge von Chalkopyrrhotin und Kupferkies,
 - b) bei genügend langer Erhitzung zwischen 235 und 255° nur Kupferkies und Magnetkies gebildet wird,
 - c) bei kurzer Erhitzung und langsamer Abkühlung unterhalb 235° Cubanit rückgebildet wird.
- V. Einen Zerfall von Cubanit oder auch Chalkopyrrhotin unter Mitwirkung von Lösungen, die in den Endstadien der Bildung magmatischer und „kontaktmetasomatischer“ Sulfidlagerstätten oft schwach oxydierend wirken. Hierbei wird bereitwilligst aus den Kupfer-Eisensulfiden außer evtl. Valleriit Eisenoxyd und Pyrit-Markasit gebildet, oder es kann auch ein Teil des Eisens als Sulfat in Lösung gehen. Im Zusammenhang mit den im folgenden beschriebenen Oxydationserscheinungen ist einigermaßen zu übersehen, was sich im Einzelfall mit Cubanit und den benachbarten Sulfiden auf einer Lagerstätte ereignet hat.

II. Die bei den Versuchen auftretenden Oxydationserscheinungen.

Bei höheren Temperaturen überzieht sich die Oberfläche der Kupfer-Eisensulfide mit einer Kruste von vorwiegend Eisenoxyd und Sulfaten, in der gelegentlich auch etwas ged. Kupfer vorzukommen scheint. In 3 mm Tiefe sind infolge dieser Schutzschicht selbst bei Schliffen, die 4 Stunden bei 600° erhitzt wurden, nur noch Spuren der Einwirkung von Luftsauerstoff erkennbar.

Die größere Affinität des Eisens zum Sauerstoff und seine Bindung als Sulfat bedingt, daß in der tieferliegenden Zone eine relative Kupferanreicherung in Sulfidform stattfindet. Aus Kupferkies bildet sich Buntkupfer; aus einem Gemisch, das reich an Chalkopyrrhotin ist, entsteht reiner Kupferkies. Diese Erscheinungen sind einerseits von der Oberfläche, also ausgehend von den Schliff-

rändern, in allen Stadien zu verfolgen. Andererseits geben stets vorhandene Haarrisse, welche auch in größeren Tiefen das Eindringen von Luftsauerstoff erlauben, die Möglichkeit zur Erkennung der Oxydationsprodukte. Abb. 3 (rechts) zeigt, wie Länge eines Risses Buntkupfer eingewandert ist und wie diese dunkelgrau erscheinende Buntkupferzone gegen die Kupferkies-Chalkopyrrhotinmischungen durch ein Band von reinem Kupferkies abgegrenzt ist.

Die Kupferanreicherung erstreckt sich bis zur Chalkopyrrhotinbildung. Aus Magnetkies entmischter Chalkopyrrhotin scheint an Menge zuzunehmen, wenn man die Schliche einige Tage auf 250° oder einige Stunden auf 350° erhitzt. Offenbar entsteht an der Oberfläche eine Haut von Eisenoxyd und Eisensulfat, die durch das Nachpolieren entfernt wird. Die Bindung des Eisens führt dazu, daß in der unmittelbar darunter folgenden Schicht der Chalkopyrrhotin-

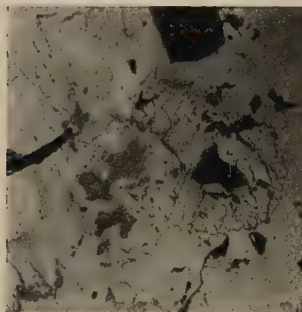


Abb. 10. Røros, Norwegen. Vergr. 200:1. Magnetkies wird durchhäutert von Chalkopyrrhotin. Die scheinbare Verdrängung des Magnetkieses durch Chalkopyrrhotin ist entstanden aus ursprünglichen Chalkopyrrhotinmischungen nach Art von Abb. 6 durch schwache Oxydation, bedingt durch längere Erhitzung der Schlichfläche bei 250° bei gehemmtem Luftzutritt. Die Bindung von Eisen als Oxyd und Sulfat führt zur relativen Anreicherung von Eisen-Kupfer-Sulfid.

gehalt steigt. Der Magnetkies erscheint gleichsam durchhäutert von Chalkopyrrhotin (vgl. Abb. 10). Die Ähnlichkeit in der Struktur mit natürlichen Verdrängungen von Magnetkies durch Kupferkies ist bei der optisch einheitlichen Orientierung der umschlossenen Magnetkiesreste verblüffend.

Die oben erwiesene Umwandlung von Chalkopyrrhotin in Kupferkies zwingt bei der Deutung von Magnetkiesdurchhäuterungen mit Kupferkies als Verdrängungen zur Vorsicht, besonders auf liquidmagmatischen Vorkommen, bei denen ursprüngliche Entmischung von Chalkopyrrhotin aus Magnetkies nach allem als Regel gelten muß.

Kupferkies, der Buntkupfer aufgenommen hat, neigt sehr zur Bildung von bunten Anläufen.

Buntkupfer beteiligt sich auch an den Entmischungserscheinungen; in Gemeinschaft mit Kupferkies bildet es dabei die bekannten konkaven Formen. Die Entmischung scheint bei 375° ziemlich zum Abschluß zu kommen und mag bei etwa 475° beginnen — in Übereinstimmung mit den Feststellungen von Schwartz [14]. Ergänzend ist anzuführen, daß kleine Gehalte von Buntkupfer jeden-

falls bei 450° noch nicht entmischt werden, wie durch etwa 1 Dutzend Anschliffe bewiesen wurde, die nach entsprechenden Verweilzeiten bei dieser Temperatur abgeschreckt wurden. Es bildet sich auch hier ein Abschreckungsgefüge mit Buntkupferwürmern von maximal 0,01 mm Länge. Aus entsprechenden weiteren Beobachtungen ergibt sich die Buntkupfer-Kupferkiesentmischungskurve von Abb. 8. Jedoch bedarf dieser Teil des Diagramms noch weiterer Untersuchungen. Einige Beobachtungen weisen darauf hin, daß den Mineralien Barra-canit und Barnhardtit doch reelle Bedeutung zukommen dürfte.

Gelegentlich wurden auch komplexe Entmischungen von Chalkopyrrhotin, Kupferkies und Buntkupfer beobachtet. In diesem Falle bildet der Bornit stets Spindeln und Würmer innerhalb der konkaven Chalkopyrrhotinlamellen

(vgl. Abb. 11). Die wenn auch ziemlich seltener festgestellte Beteiligung von drei Komponenten an der

Entmischung erscheint theoretisch schwer verständlich.

Ihre Darstellung im

Entmischungsdiagramm würde unmögliche Kurven ergeben. Es wird sich bei diesen Buntkupfereinlagerungen aber auch ziemlich sicher nur um nachträgliche Oxydationserscheinungen handeln, die bei Abb. 11 durch das Anlassen bedingt sind. Die gleiche Schwierigkeit taucht auf bei der Beobachtungstatsache, daß die Chalkopyrrhotinentmischungen aus Magnetkies gelegentlich einen Kupferkiesüberschuß aufweisen, der z. B. bei der 28tägigen Erhitzung auf 240° in Form feinsten Spindeln entmischt wurde. Es ist allerdings in diesem Falle auch möglich und fast wahrscheinlich, daß es sich hierbei gar nicht um wirkliche Entmischungen handelt, sondern daß die FeS-Rückwanderung die Ausscheidung der Kupferkies-spindeln im Innern — neben dem äußeren Kupferkieskontaktsaum —



Abb. 11. Ljusnarsberg, Schweden. Vergr. 900:1. Ölimmersion. Der Schliff wurde 1 Stunde auf 550° und 1 Stunde auf 500° erhitzt; dann nach Abschrecken und Schleifen 2 Stunden bei 350° angelassen. — Entmischungswerk von Kupferkies (hellgrau), Chalkopyrrhotin (dunkler graue konkave Anteile) und Buntkupfer (dunkelgrau), das sich ausschließlich innerhalb des Chalkopyrrhotins eingeordnet hat. Die durchsetzende Spalte ist teilweise von Buntkupfer erfüllt.

hervorrufen. Es handelt sich bei diesen Entmischungen ja immer um relativ kleine Gebilde.

Ein den Entmischungen ähnliches Gefüge von Buntkupfer und Kupferkies kann auch primär durch „Verdrängung“ entstehen, wie Schliffe beweisen, die 5 Tage bei 275° unter schwachem Luftzutritt (in Asbestwolle eingebettet) erhitzt wurden. Ein Kupferkiesschliff, der 30 Tage bei 220° erhitzt wurde, zeigte oberflächlich sehr starke Durchsetzung mit Buntkupfer, das sich teilweise kristallographisch einordnet, teilweise aber auch feinsten Rissen folgt, die sich gelegentlich zu rundlichen Bornitausbuchtungen erweitern. Dies deckt sich mit der „primären“ Entwicklung des „Entmischungsgefüges“ von Chalkopyrrhotin und Kupferkies, wenn man Kupferkies und Magnetkies unterhalb von 450° erhitzt.

Wenn man Schliffe mit Cubanit und Cubanitlamellen im Kupferkies einige Tage (in Asbestwolle) auf 250° erhitzt und den Schliff kurz nachpoliert, so ist festzustellen, daß die Cubanitlamellen in Einlösung begriffen zu sein scheinen. Bei stärkerer Vergrößerung ist zu erkennen, daß die verschwimmenden Lamellen in wechselndem Umfang bis zu völliger Verdrängung von Kupferkies durchsetzt werden. Gleichzeitig werden die Cubanitpartien oft von feinen Kornreihen von Markasit durchzogen, welche ziemlich leicht ausbrechen und die Cubanite zerkratzen oder auch als Ausbruchsreihen den einzigen Anhalt für eine ehemalige Cubanitlamelle bilden. Ebenso wird hierbei auch der Magnetkies von feinen Markasitadern durchsetzt in einer Ausbildungsform, die der natürlichen Markasitisierung (und Pyritisierung) gleicht, wie sie auf zahllosen Lagerstätten beobachtet werden kann. Eine ziemlich starke Markasitisierung zeigten übrigens auch Schliffe mit Cubanit und Magnetkies, die nur 3 Stunden unter Luftzutritt bei 300° behandelt wurden.

Entsprechend den ursprünglichen Cubanitlamellen verhalten sich auch die größeren Chalkopyrrhotin-Kupferkiesverwachsungen. Die Chalkopyrrhotinlamellen werden unscharf und verschwimmen im Kupferkies, wenn man sie unter Luftzutritt anläßt. Diese Oberflächenerscheinung hat nichts zu tun mit der Instabilität des Chalkopyrrhotins unterhalb 255° , die sich beispielsweise bei 5tägigem Erhitzen auf etwa 230° in einer sehr allmählich vor sich gehenden Einlösung der Chalkopyrrhotinlamellen äußerte, wie durch Tiefschliffe erhärtet wurde. Das äußere Bild jedoch ist bei beiden Vorgängen sehr ähnlich.

Die zarte Einwirkung des Luftsauerstoffs, die bei höheren Temperaturen durch Eisenoxyd- und Sulfatbildung eine Anreicherung des Kupfers als Sulfid hervorruft und die dabei oft festgestellte Markasitbildung verdient besondere Beachtung, weil ähnliche Erscheinungen

in der Natur eine große Rolle spielen. Daß es sich dabei tatsächlich um Reaktionen mit Luftsauerstoff, also um Oxydationserscheinungen handelt, beweisen Originalschliffe und Schliffe, die senkrecht zur ursprünglich polierten Fläche angefertigt wurden. Im übrigen zeigt auch der Vergleich mit den Proben, die in Glasrohre eingeschmolzen und in diesen erhitzt wurden, welcher Anteil der Einwirkung des Luftsauerstoffs zukommt und wie die sonstigen thermischen Umlagerungen von den Oxydationserscheinungen überlagert werden.

Nebenbei sei erwähnt, daß Magnetit, der im polierten Anschliff einige Stunden auf 350° oder einige Tage auf 250° angelassen wird, nach (III) von feinen Eisenglanzlamellen durchädert wird, hierbei also Martit entsteht.

Chalkopyrrhotin überzieht sich bei langem Erhitzen auf 250° mit einer intensiv blauen Haut, aus der die Kupferkieslamellen oft gelb bis gelbrot herausleuchten. Dieser Überzug hat große Ähnlichkeit mit einer Komponente, die von Metallhüttenleuten beim Kupferstein beschrieben wird und die als Mischkristall von $(\text{Cu}_2\text{S})_2 \cdot \text{FeS}$ aufgefaßt wird, der bei höheren Temperaturen erhebliche Mengen von FeS aufnehmen können soll; nach Reaulaux [10] soll dieses FeS bei niedriger Temperatur wieder entmischt werden.

III. Hinweise zur Auswertung der Versuchsergebnisse für die Beurteilung natürlicher Vorkommen.

G. M. Schwartz [13] glaubte festgestellt zu haben, daß Cubanit bei 450° aus Kupferkies entmischt würde, weil bei dieser Temperatur im Verlauf einer Woche die entmischten Lamellen unscharf wurden und die Tendenz zur Auflösung zeigten. Tatsächlich beziehen sich seine Feststellungen, die in der Literatur schon reichliche Verwendung gefunden haben, nicht auf Cubanit sondern auf Chalkopyrrhotin, wie auch aus dem Vorstehenden zu entnehmen ist. So gesehen decken sich die beiderseitigen Untersuchungsergebnisse, und so findet auch die unbekannte Röntgenlinie, die Schwartz bei den Entmischungen erwähnt und die er Magnetkies zuschreiben zu müssen meint, ihre wahrscheinliche Erklärung.

Das geologische Thermometer für die Entmischung von Cubanit ist 235° C. Lagerstätten, welche Cubanitentmischungen führen, werden im allgemeinen nicht viel über 235° und nicht weit unterhalb 200° ihre Haupterzbildungstemperatur gehabt haben. Jedenfalls dürften die oft recht groben Cubanitlamellen des Kupferkieses meist oberhalb 200° entmischt sein, da unterhalb dieser Temperatur die Aufnahmefähigkeit des Kupferkieses für überschüssiges FeS einerseits (vgl. die vorliegenden Untersuchungen und die hydrothermalen

Sulfidlagerstätten) und die Gitterbeweglichkeit andererseits zu gering wird. Bis auf Vorkommen geringer Mächtigkeit und Ausdehnung haben im wesentlichen nur die Lagerstätten, die in der Gegend von 250° entstanden sind, Aussicht, soviel überschüssigen FeS-Gehalt in den Kupferkies eingehen zu lassen und bis zur kritischen Temperatur von 235° darin zu erhalten, daß es zur Cubanitentmischung kommen kann. Wären die im allgemeinen räumlich recht ausgedehnten „Kontaktlagerstätten“ vom Typus Kaveltorp bei sehr viel höheren Temperaturen entstanden, so würde die mit der entsprechend langsamen Abkühlung größerer geologischer Körper verbundene Zeitspanne ausgereicht haben, um nur Kupferkies und Magnetkies entstehen zu lassen. Die folgenden Erwägungen mögen dies erläutern.

1. Zwischen 235° und etwa 255° gibt es nach den vorliegenden Untersuchungen einen Temperaturbereich, in dem Cubanit und der im Kupferkies bei 225° bereits zerfallende Vallerit nicht mehr stabil sind und der bei höheren Temperaturen beständige Chalkopyrrhotin noch nicht existenzfähig bzw. metastabil ist. Die Tatsache, daß in diesem Temperaturbereich nur Magnetkies und Kupferkies stabil sind, liefert die Erklärung dafür, daß Lagerstätten vom Typus Sudbury keinen Cubanit führen. Es sind das die liquid-magmatisch gebildeten Vorkommen, welche bei wesentlich höheren Temperaturen entstanden sind und zwischen 255 und 235° so langsam abgekühlt sind, daß der gesamte überschüssige FeS-Gehalt des Kupferkieses, der hierbei in keinem Mischkristall endgültig stabil ist, zum Magnetkies hinwandern oder Magnetkies bilden mußte. Die räumliche Ausdehnung dieser Art von Sulfidkörpern und die sonstigen Vorstellungen, die man sich bisher von Lagerstätten dieser Art gemacht hat, stimmen hiermit sehr gut überein.

2. Einen sehr wichtigen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Entstehungstemperatur einer Kupfer-Eisen-Sulfidlagerstätte bilden die Kontakthöfe um Magnetkies, die sich in Stunden bei 350° , in Tagen bei 300° und in Monaten sicher schon bei 260° bilden. Bisher waren solche Kontakthöfe um Magnetkies aus keinem natürlichen Vorkommen bekannt. Neuerdings hat aber Oedman [5] eine Abbildung veröffentlicht, die mit solchen Höfen große Ähnlichkeit zeigt, die jedoch von ihm (vielleicht durchaus mit Recht) als Verdrängung von Magnetkies durch Cubanit gedeutet wird, obwohl auch er eine Reaktion zwischen Magnetkies und „kupfer(kies)führenden Lösungen“ dabei in Erwägung zieht. Faßt man diese Höfe als Reaktionsbildungen auf, so bildet doch deren Seltenheit einen weiteren Hinweis darauf, daß die stark Cubanit führende Lagerstätte von Kaveltorp bei rd. 250° entstanden sein muß. Denn bei höheren Tem-

peraturen müßten sämtliche Magnetkieskörner innerhalb sehr kurzer Zeit sehr ausgedehnte Höfe bekommen haben. In diesem Falle kann man gegen den Schluß auch nicht einwenden, daß die Kaveltorper Lagerstätte sehr wohl bei höheren Temperaturen gebildet sein könne und nur den Abkühlungsbereich zwischen 255 und 235° so langsam durchlaufen habe, daß die Mehrzahl der Kontakthöfe wieder zerstört wäre. Denn bei derartig langsamer Abkühlung würde eben der Eisensulfidgehalt des Kupferkieses restlos ausgesondert worden sein, wie es die Nickel-Magnetkieslagerstätten zeigen; der Kupferkies dürfte keine Entmischungen von Cubanit, Vallerit und Magnetkies mehr enthalten, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Der Typus Kaveltorp wird demnach auf einen recht engen Temperaturbereich der Haupterzbildung von 230—260° verwiesen. Einzelne Teile der Lagerstätte mögen höhere Anfangstemperaturen gehabt haben und mögen länger in dem Bereich zwischen 255 und 235° verweilt haben; in diesem Sinne wären vielleicht die schmalen, langanhaltenden Kupferkiessäume um Magnetkies zu deuten, die Oedman beschreibt und abbildet. Der Verf. hat auf der Ljusnarsberger Lagerstätte ähnliche langanhaltende Säume um Magnetkies festgestellt, die in einigen Fällen jedoch auch aus überwiegend Cubanit bestanden.

Stellenweise ist die Kaveltorper Lagerstätte nach erfolgter Cubanitentmischung für kurze Zeit auf 235° erhitzt worden, wie die „Cubanit-II“-Vorkommen beweisen, die eindeutig aus gewöhnlichem Cubanit hervorgegangen sind. Die Ausscheidungen von Kupferkies und Magnetkies, wie sie sich in diesem Zusammenhang finden, sind durch die vorliegenden Untersuchungen leicht erklärlich, dagegen mit einer reinen Durchbewegungsrekristallisation schwer in Einklang zu bringen.

Oedman [5] schreibt der Lagerstätte von Kaveltorp eine minimale Bildungstemperatur von 269° zu, weil ged. Wismut in flüssigem Zustand von Bleiglanz umschlossen sein muß, während er im übrigen über 450° als Haupterzbildungsphase annehmen zu müssen glaubt, hauptsächlich auf Grund der nunmehr richtig gestellten Untersuchungen von Schwartz [13]. Ob es im übrigen statthaft ist, den Schmelzpunkt von reinem Wismut unmittelbar auf die natürlichen Verhältnisse zu übertragen und ob nicht die schmelzpunktserniedrigende Wirkung sicher vorhandener flüchtiger Bestandteile wesentlich in Rechnung gestellt werden muß, möge dahingestellt bleiben.

Schließlich machen die Formen der Cubanitentmischungen der Lagerstätte von Kaveltorp wie auch sonst ziemlich allgemein meist nicht den Eindruck, als ob sie aus Entmischungen anderer Art — nämlich Chalkopyrrhotin — hervorgegangen sind. Dies ist dagegen sehr wahrscheinlich für viele Einlagerungen von Magnetkies und Vallerit im Kupferkies.

Die Cubanitlamellen lassen vielmehr durch die Art ihrer Einlagerung darauf schließen, daß sie gewöhnlich aus homogenem Kupferkies mit FeS-Überschuß entstanden sind. Derartige homogene Mischkristalle von vorwiegend Kupferkies mit FeS-Überschuß dürften am wahrscheinlichsten in dem Bereich zwischen 255 und 235° stabil sein, in dem auch laut Diagramm, Abb. 3, keine der Zwischenphasen als Mineral beständig ist. Dies bildet einen weiteren Hinweis, daß eine Lagerstätte wie Kaveltorp sicher nicht bei Temperaturen von rd. 300° oder darüber gebildet worden ist; denn in diesem Bereich müßten voll ausgebildete Entmischungen von Chalkopyrrhotin-Kupferkies eine große Rolle spielen, abgesehen davon, daß dann infolge der wahrscheinlichen Abkühlungsbedingungen die Kupferkies-Magnetkies-Paragenese vorherrschend sein müßte. Natürlich kann die Möglichkeit einer vollständigen Strukturänderung, wie sie sonst in dem Falle der Umsetzung von Chalkopyrrhotin-Kupferkies in Cubanit-Kupferkies stattgehabt haben müßte, nicht völlig in Abrede gestellt werden. Der Verf. hofft, auch diese Frage demnächst noch aufklären zu können.

Die Spindeln, Peitschen und Bajonette von Magnetkies und Valleriit lassen dagegen schon durch ihre äußeren Formen zunächst an die Entstehung aus ehemaligen Chalkopyrrhotinlamellen denken (vgl. Taf. II Abb. 6). Geringmächtige und gangförmige Vorkommen, die derartige Einlagerungen im Kupferkies enthalten, können an sich bei sehr hohen Temperaturen gebildet sein. Im allgemeinen wird dies in Wirklichkeit noch weniger der Fall sein als auf den „kontaktmetasomatischen“ Vorkommen vom Kaveltorptypus. Man kommt hierdurch selbst für als sehr hochtemperiert angesehenen Gangvorkommen auf Zahlen von 200—250°, in schöner Übereinstimmung mit Werten, wie sie neuerdings Newhouse [4] aus Zinkblendeflüssigkeitseinschlüssen mit Gaslibelle ermittelt hat.

Genau genommen läßt sich nicht ohne weiteres sagen, bei welcher Temperatur der Kupferkies auf geringmächtigen und gangförmigen Lagerstätten (wie auch auf liquidmagmatischen Vorkommen) ursprünglich kristallisiert ist und wie er zu dem FeS-Überschuß gekommen ist, der später in Form von Magnetkies-, Cubanit- oder Valleriiteinlagerungen vorliegt. Die Zusammenstellung auf S. 158/159 gibt eine Übersicht der Möglichkeiten, zu denen noch zu ergänzen wäre, daß Magnetkiesspindeln auch aus ursprünglichem Valleriit durch nachträgliche Erhitzung hervorgegangen sein können, wie experimentell gezeigt wurde. Unmittelbar lassen sich nur die maximalen Entmischungstemperaturen bzw. Stabilitätsbereiche gegen Kupferkies verwenden: für Magnetkies 255°, für Cubanit 235° und für Valleriit 225°. Oberhalb 255° bildet sich aus

sämtlichen Kupfer-Eisensulfiden zwischen Kupferkies und Magnetkies nur das Mischglied Chalkopyrrhotin. Dieser primär oder durch intermediäre Erhitzung auch sekundär gebildete Chalkopyrrhotin muß endgültig normalerweise — wenn man es nämlich nicht mit einer plötzlichen, sehr kurzen Erhitzung zu tun hat — wieder zerfallen in Kupferkies, Cubanit, Vallerit und Magnetkies, zu zweien oder dreien vergesellschaftet. Ob die letzten drei einer einmaligen Umlagerung ihre Entstehung verdanken oder mehrfache Metamorphosen erlitten haben, wird sich häufig am einzelnen Muster nicht eindeutig entscheiden lassen; um so genauer aber wird sich — eben auf Grund dieser empfindlichen Reaktionen — die Geschichte einer Lagerstätte rekonstruieren lassen, wenn man statistisch Proben von verschiedensten Teilen untersucht. Erleichtert werden die Feststellungen oft dadurch, daß die Reaktionen auf halbem Wege stehen geblieben sind.

Häufig handelt es sich aber gar nicht um rein kaustische Wirkungen, sondern die nachträgliche Erhitzung wird durch Lösungen hervorgerufen, die dann häufig den Stoffbestand verändern. Hierfür sind bei den oben beschriebenen Oxydationserscheinungen einige Beispiele angeführt, die offenbar oft in ähnlicher Weise in der Natur bedeutsam sind, insbesondere die Markasitbildung in Magnetkies und Cubanit.

Eine weitere wichtige Folgerung aus den experimentellen Untersuchungen, zu der insbesondere die Chalkopyrrhotinkontakthöfe um Magnetkies zwingen, ist der Schluß, daß die liquidmagmatischen Lagerstätten der Sulfide uns nicht in der Form vorliegen, wie sie auskristallisiert sind. Wenn man annimmt, daß die Magnetkies-Pentlandit-Kupferkieserze — abgesehen von den Ofisets mit Bleiglanz, Cubanit usw. — bei mindestens 400° kristallin geworden sind (im allgemeinen werden dafür Zahlen über 600° genannt), so ist bei dieser Temperatur gewöhnlicher Kupferkies nicht neben Magnetkies stabil, sondern es bildet sich in stärkstem Ausmaß Chalkopyrrhotin. Im übrigen werden sich aus dem Schmelzfluß von vornherein nicht die reinen Mineralien, sondern eben die Mischphasen ausscheiden. Einen Anhalt dafür geben die künstlichen Kupfersteine, bei denen u. a. oft von einem Kupferkies mit Lamellenbau die Rede ist, was zur Zeit natürlich nirgends richtig gedeutet wird.

In dem Temperaturbereich zwischen der oben angenommenen Temperatur von 400° und der oberen Existenzgrenze des Cubanits (235°) müssen weiterhin Entmischungen von größtem Ausmaß vor sich gehen. Für das System Cu-Fe-S sind diese durch die vorliegenden Untersuchungen einigermaßen klargestellt. Man kann aber mit Sicherheit annehmen, daß auch Pentlandit und Magnetkies sich

noch stark aus ursprünglichen Mischphasen entmischen und daß nicht nur die Pentlanditflammen im Magnetkies, sondern auch die allotriomorph-körnigen Gemenge der beiden großenteils als Entmischungen aufzufassen sind; denn auch Magnetkies und Kupferkies liegen vorwiegend körnig nebeneinander. Dies deckt sich im übrigen mit der Auffassung die Schneiderhöhn [11] und van der Veen [16] schon seit langem vertreten und widerspricht nicht den experimentellen Untersuchungen von Newhouse [2].

Dies alles gilt in um so höherem Maße, je höher man die Kristallisationstemperatur der Ni-Magnetkieslagerstätten annehmen zu



Abb. 12. Ljusnarsberg, Schweden. Vergr. 200:1. Erhitzungsgeschichte wie Stück von Taf. I Abb. 3, aber im Ofen erkaltet. — Myrmekit von Bleiglanz (hellgrau) mit Kupferkies (grau). Die dunklen Flecken, die an der Myrmekitbildung beteiligt sind, stellen ein fragliches Mineral dar.

müssen glaubt. Es mag in diesem Zusammenhang mitgeteilt werden, daß Bleiglanz-reiche Erze von Kaveltorp bereits bei 600° fluide werden (vgl. Abb. 12). Fahlerzreiche Erze von Huanchaca, Peru, mit Sulfantimoniden, Bournonit, Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies zeigen diese Erscheinung bereits bei 550°, wobei sich das Fahlerz selbst jedoch ziemlich spröde verhält. Man hat den Eindruck, daß hierbei die doch sicher sehr geringen Mengen von flüchtigen Bestandteilen eine wesentliche Rolle spielen, denn in den Anfangsstadien ist die Myrmekitstruktur oft nur um Blasen Hohlräume herum ausgebildet. Im übrigen beginnt sie stets auf

Korngrenzen, wobei flüchtige Bestandteile zusammenwirken mögen mit der gegenseitigen Schmelzpunktserniedrigung. Es scheint wahrscheinlich, daß in Gegenwart flüchtiger Bestandteile und unter höheren Drucken fluide Sulfidmagmen (mit weitaus überwiegenden Anteilen der schwerflüchtigen Bestandteile!), ganz besonders solche mit Pb-, Sb- und Bi-Gehalten noch bis zu Temperaturen von weniger als 300° existenzfähig sind.

Wie hoch man die ursprüngliche Temperatur der Sulfide des Sudburytyps auch ansetzen mag, als wesentlich ist festzuhalten, daß die uns heute vorliegende Erzausbildung dieser Lagerstätten zwischen 250 und 235° entstanden sind.

Neuerdings hat uns Freeman [1a] eine offset-Lagerstätte von Sudbury beschrieben, nämlich die schon oben erwähnte Froid Mine. Freeman betont und belegt, daß es sich bei der Bildung des Vorkommens um einen einheitlichen Akt gehandelt haben muß und mit

im wesentlichen gleichzeitiger Haupterzausscheidung und Bildung von Kontaktsilikaten, die im Norit die gleichen sind wie in Grauwacke. Das Vorkommen stellt einen Übergangstyp zwischen Sudbury und Kaveltorp dar. In der Froid-Grube muß Chalkopyrrhotin ursprünglich sehr reichlich vertreten gewesen sein. Dafür sprechen nicht nur die Cubanit-Kupferkies-Magnetkiesverwachsungen und ihre Strukturen, sondern auch die Entmischungen von Cubanit aus Magnetkies. Die Bildungstemperatur lag höher als im Kaveltorpfelde. Darauf weisen viele von Freeman beschriebenen Erzstrukturen; insbesondere spielen die langanhaltenden Säume von Kupferkies am Magnetkies und die von Magnetkies am Kupferkies eine so große Rolle, daß ein wesentlicher Teil der uns heute vorliegenden Erzverwachsungen der Froid-Grube sicher in dem Bereich zwischen 255 und 235° seine endgültige Ausbildung erfahren hat. Andererseits konnte dieses Temperaturintervall offenbar doch nicht so lange gehalten werden, daß eine vollständige Aufspaltung in Kupferkies und Magnetkies eingetreten wäre. Ein großer Teil der Entmischungen oder Umlagerungen fand unterhalb 235° statt, im Stabilitätsbereich des Cubanits. Ob der Valleriit (von Freeman als Mineral X bezeichnet) sich an den Entmischungen der Froid-Erze beteiligt, ist leider aus der Beschreibung nicht zu entnehmen.

Wenn man also die Haupterzbildungstemperatur für Kaveltorp mit 260—220° ansetzen muß, vorwiegend aber unterhalb 235°, kommt man für die Froid-Mine wohl an die 300° heran, wobei in beiden Fällen die Intrusionstemperatur wesentlich höher gelegen haben mag. Aber im Ausgleich mit dem kontaktmetasomatisch veränderten, ursprünglich „kalten“ Nebengestein dürfte ziemlich rasch die Temperatur von 300° im Froid-Erzkörper und 260° im Falle Kaveltorp erreicht worden sein.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das „geologische Thermometer“ der Entmischung von Cubanit aus Kupferkies ist nicht 450°, sondern 235°.
2. Cubanit zerfällt oberhalb 235° in etwa 40% Kupferkies und etwa 60% einer isotropen Komponente, die auf Grund der hieraus zu errechnenden chemischen Zusammensetzung mit dem Mineral Chalkopyrrhotin, $\text{CuS} \cdot 4\text{FeS}$ bzw. $\text{CuS} \cdot \text{Fe}_4\text{S}_5$, identifiziert wird.
3. Chalkopyrrhotin ist zwischen 255 und 450° bzw. 550° stabil. Unterhalb 255° kann er bei genügend langsamer Abkühlung zerfallen in Magnetkies, Cubanit (235°) oder Valleriit (225°) und Kupferkies. Oberhalb 450° bzw. 550° bildet der Chalko-

pyrrhotin Mischkristalle mit Kupferkies bzw. Magnetkies. Zwischen 255 und 450° bzw. 550° wird überschüssiger Kupferkies oder Magnetkies aus Chalkopyrrhotin weitgehendst entmischt.

4. Es wird die Geschwindigkeit der Einwanderung von FeS aus Magnetkies in Kupferkies in Form von Chalkopyrrhotin in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und graphisch dargestellt.
5. Aus Kupferkies und Magnetkies bilden sich oberhalb von 255° Mischkristalle. Die Entmischungstemperatur ist abhängig von der Zusammensetzung. Die Entmischung von Kupferkies-Chalkopyrrhotin beginnt bei 450° und erstreckt sich bis 255°. Die Entmischung von Magnetkies-Chalkopyrrhotin beginnt bei 550° und ist bei etwa 350° im wesentlichen beendet.
6. Valleriiteinlagerungen im Kupferkies oder auch Pentlandit zerfallen oberhalb 225° unter Bildung eines Magnetkiesrückstandes. Für diesen Zerfall ist unmittelbarer Kontakt der Mineralien Voraussetzung. Valleriit als solcher ist bei 410° sicher noch stabil.
7. Nach den Beobachtungen wird ein Diagramm der Entmischungen und Stabilitätsbereiche im System Cu-Fe-S entworfen.
8. Durch Oxydation bildet sich oberflächlich bei den Versuchen Chalkopyrrhotin auf Kosten von Magnetkies, Kupferkies auf Kosten von Chalkopyrrhotin und Buntkupfer auf Kosten von Kupferkies, bedingt durch die Bindung des Eisens als Oxyd und Sulfat. Bei schwacher Oxydation wird die Bildung von Markasit in Magnetkies, Cubanit und Chalkopyrrhotin beobachtet. Auf verwandte Erscheinungen in der Natur wird hingewiesen.
9. Zinkblende bildet oberhalb 550° mit Kupferkies in beträchtlichem Ausmaß Mischkristalle, aus denen ZnS in Form von Sternen und Perlschnüren wieder entmischt wird.
10. Entmischungsartige Einlagerungen von Magnetkies, Cubanit und Valleriit im Kupferkies geben einen Anhalt, ob die betreffende Lagerstätte unterhalb 255°, unterhalb von 235° oder unterhalb von 225° entstanden ist.
11. Lagerstätten vom Typus Kaveltorp müssen bei etwa 250° (bis 300°: Frood-Mine) entstanden sein.
12. Lagerstätten vom Typus Sudbury liegen uns nicht in der Form vor, wie sie ursprünglich auskristallisiert sind. Es müssen Entmischungen größten Maßstabes stattgefunden haben. Die endgültige Ausbildung der jetzigen Erzverwachsungen — selbst-

verständlich abgesehen von dynamo-metamorphen Umkristallisationen — ist zwischen 255 und 235° erfolgt, wodurch auch das Fehlen von Cubanit erklärt wird.

Literaturverzeichnis.

1. Blomstrand, C. W., Om nagra nya svenska mineralier samt om magnetisens sammansättning. Öfv. Akad. Stockh. 27, 23, 1870.
- 1a. Freeman, B. C., Origin of the Frood ore deposit. Econ. Geol. 28, 276—288, 1933.
2. Newhouse, W. H., Equilibrium relations of pyrrhotite and pentlandite. Econ. Geol. 22, 403—407, 1927.
3. —, A pyrrhotite-cubanite-chalcopyrite intergrowth from the Frood Mine, Sudbury. Am. Mineral. 16, 337, 1931.
4. —, The temperature of formation of the Mississippi valley lead-zinc deposits. Econ. Geol. 28, 744—750, 1933.
5. Ödman, O. H., Erzmikroskopische Untersuchung der Sulfiderze von Kaveltorp in Mittelschweden. Geol. För. Förh. 55, 563—611, 1933.
6. Ramdohr, P., Beobachtungen am Chalmersit. Metall u. Erz 22, 471—474, 1925.
7. —, Neue mikroskopische Beobachtungen am Cubanit (Chalmersit) und Überlegungen über seine lagerstättenkundliche Stellung. Z. prakt. Geol. 36, 169—178, 1928.
8. —, Neue Beobachtungen über die Verwendbarkeit opaker Erze als „geologische Thermometer“. Z. prakt. Geol. 39, 65—73 und 89—91, 1931.
9. Rahmdor, P. und Ödman, O. H., Vallerit. Geol. För. Förh. 54, 89—96, 1932.
10. Reuleaux, O., Strukturen und Gleichgewichte im System Cu-Fe-S, mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins. Dissert. 1925, T. H. Berlin.
11. Schneiderhöhn, H., Entmischungserscheinungen innerhalb von Erz-mischkristallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenlehre und Aufbereitung. Metall u. Erz 19, 525, 1922.
12. Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie II, 362, 1931.
13. Schwartz, G. M., Intergrowths of chalcopyrite and cubanite. Econ. Geol. 22, 44—61, 1927.
14. —, Intergrowths of bornite and chalcopyrite. Econ. Geol. 26, 186—201, 1931.
15. —, Textures due to unmixing of solid solutions. Econ. Geol. 26, 739—763, 1931.
16. van der Veen, R., Mineragraphy and ore deposition. The Hague 1925, Bd. I.

Tafelerklärung.

Tafel I.

Abb. 1. Kaveltorp, Schweden. Vergr. 1575:1. Ölimmersion. Cubanitlamellen im Kupferkies sind bei 8stündiger Erhitzung auf 300° zerfallen in Chalkopyrrhotin mit Kupferkiesspindeln.

Abb. 2. Kaveltorp, Schweden. Vergr. 250:1. Nicols fast +. Durch 7stündige Erhitzung auf 235° ist Cubanit teilweise in „Cubanit II“ umgewandelt. In den dunklen, isotrop erscheinenden „Cubanit-II“-Lamellen sind mehrfach die charakteristischen Längs- und Querrisse zu erkennen.

Abb. 3. Røros, Norwegen. Vergr. 250 : 1. Magnetkies (links: gestrichelt umrandet) mit Chalkopyrrhotinentmischungen mit Hof von reinem Chalkopyrrhotin, in den sich nach außen zunehmend Kupferkiesspindeln einlagern. Zinkblende (oben, Mitte) hat im Chalkopyrrhotin nur winzige Entmischungen entwickelt. — Erhitzung: In 20 Minuten auf 600°, 10 Minuten konstant bei 600°; in 40 Minuten abgekühlt auf 320°, 5 Stunden bei 320° konstant gehalten, dann in Wasser abgeschreckt.

Abb. 4. Røros, Norwegen. Vergr. 720 : 1. Ölimmersion. Höfe um Magnetkieskörner (durch gestrichelte Linien hervorgehoben) im Kupferkies, entstanden durch 1 stündige Erhitzung auf 400°, bestehend aus nach außen abnehmendem Anteil an Chalkopyrrhotin.

Tafel II.

Abb. 5. Røros, Norwegen. Vergr. 340 : 1. Ölimmersion. Entmischungen von Chalkopyrrhotin und Kupferkies in verschiedenster Orientierung, entstanden durch FeS-Einwanderung aus Magnetkies in Kupferkies, der ursprünglich frei war von Cubanit usw. und nur winzige Valleriit-spindeln enthielt. — Der Schliff wurde in 15 Minuten auf 600° angeheizt, 15 Minuten bei 600° konstant gehalten und nach entsprechenden Verweilzeiten bei 500, 420, 370, 325, 300 und 270° von 270° aus in Wasser abgeschreckt. Rechts unten: Riß mit Zone von reinem Kupferkies in der Umgebung.

Abb. 6. Røros, Norwegen. Vergr. 200 : 1. Vorgeschichte: In 20 Minuten erhitzt auf 600°, 5 Minuten konstant bei 600°, 1/2 Stunde konstant bei 450°, 2 Stunden konstant bei 330°. Dann wurde der polierte Schliff 4 Tage bei 210° in Öl erhitzt. — Die ursprünglich entmischten Chalkopyrrhotinlamellen (grau) sind nur an einer Stelle (rechts oben, Pfeil) einigermaßen scharf. Im übrigen beginnen sie im Kupferkies zu zergehen. Die Formähnlichkeit dieser in Auflösung begriffenen Chalkopyrrhotinlamellen mit vielen natürlichen Valleriit- und Magnetkieseinlagerungen im Kupferkies ist offensichtlich.

Abb. 7. Ljusnarsberg, Schweden. Vergr. 720 : 1. Ölimmersion. Vorgeschichte: In 20 Minuten erhitzt auf 600°, 5 Minuten konstant bei 600°, 1/2 Stunde konstant bei 480°, 1/2 Stunde konstant bei 360°, 2 Stunden konstant bei 300°. — Durch diese Erhitzung hat der Magnetkies Chalkopyrrhotinhöfe und Entmischungen erhalten. Durch 28 tägige Erhitzung auf 240 + 5° sind die schmalen Chalkopyrrhotin-Entmischungen im Magnetkies unter FeS-Aussonderung in Kupferkies umgewandelt. Im Kontakt gegen den Chalkopyrrhotinhaltigen Hof sind Säume von reinem Kupferkies entstanden (rechts und links oben).

Abb. 8. Røros, Norwegen. Vergr. 340 : 1. Ölimmersion. Das Stück wurde mit einer Serie anderer Schriffe in 30 Minuten auf 600° angeheizt, 30 Minuten auf 600° konstant gehalten, dann 10 Minuten bei 550°, 15 Minuten bei 500°, 1/2 Stunde bei 450°, 1/2 Stunde bei 400°, 1 Stunde bei 350° und 2 Stunden bei 300° konstant gehalten und dann in Wasser abgeschreckt. — Zinkblende (dunkelgrau) ist z. T. in den umgebenden Kupferkies eingewandert, aus dem Perlschnurreihen und Sterne (oben) von ZnS wieder entmischt sind. Man beachte die von ZnS fast freien Säume um die einzelnen Zinkblendeeinschlüsse herum.

Die Entstehung der Kieslagerstätte bei Lam im Bayerischen Wald.

Von Friedrich Hegemann und Albert Maucher, München.

Mit 5 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung und Literaturübersicht. II. Geologischer Überblick. III. Petrographisch-mikroskopische Untersuchungen. IV. Erzmikroskopische Untersuchungen. V. Genetische Verhältnisse. VI. Bildungsgeschichte der Kieslagerstätte. VII. Vergleich zwischen den Kieslagerstätten von Lam und Bodenmais. VIII. Ergebnis.

I. Einleitung und Literaturübersicht.

Die Kieslagerstätte von der Schmelz bei Lam ist im genetischen Zusammenhang mit der Kieslagerstätte bei Bodenmais wiederholt untersucht worden. Ihre erste beachtenswerte Beschreibung brachte Gumbel [8, S. 250]. Seine Ausführungen über die sedimentäre Entstehung dieser Lagerstätte sind aber veraltet und bedürfen daher der Überprüfung mit neuzeitlichen Untersuchungsmethoden.

E. Weinschenk [15, 16] erwähnt die Lamer Erzlagerstätte in seiner Bodenmaiser Arbeit nur mit wenigen Sätzen [15, S. 361/62]. Er nimmt für ihre Entstehung an, daß magmatische Sulfidschmelzen konkordant in die Glimmerschiefer eingedrungen seien.

K. Mieleitner [10] bringt eine ausführliche Beschreibung dieser Lagerstätte. In Anlehnung an Weinschenk führt er ihre Entstehung ebenfalls auf eine magmatische Intrusion zurück. Während aber nach E. Weinschenk die Begleitminerale der Erze vom Nebengestein stammen sollen, ist K. Mieleitner der Ansicht, daß „deren Material mit den Sulfiden gleichzeitig eingedrungen ist als primärer Bestandteil des Schmelzflusses“.

Auf Einzelheiten aus K. Mieleitners Arbeit gehen wir bei Besprechung der mikroskopischen Untersuchungen und genetischen Verhältnisse näher ein.

G. Fischer [3, S. 286], der sich über die Entstehung der Lamer Erzlagerstätte im Sinne einer hydrothermalen Verdrängung äußert, bringt eine Reihe wichtiger, neuer Beobachtungen, die wir ebenfalls erst bei Besprechung der genetischen Verhältnisse erwähnen.

G. Frebold [5] unternahm „einen Versuch einer genetischen Deutung der Kieslagerstätten von Lam und Bodenmais“. Persönlich kennt er diese Lagerstätten nicht, „sondern hat nur einige wenige Erzanschliffe untersucht“ [5, S. 144]. Er mußte sich daher zur Begründung seiner Vermutung, die Lagerstätten seien

syngenetisch gebildet, größtenteils auf Analogieschlüsse und Literaturangaben stützen. Übrigens betont er selbst am Schluß seiner Arbeit ausdrücklich die Notwendigkeit eingehender Untersuchungen [5, S. 150].

In unserer Arbeit über die Entstehung der Erzlagerstätte im Silberberg bei Bodenmais hatten wir deren genetische Verwandtschaft mit der Lamer Kieslagerstätte [9, S. 32] erwähnt, worauf außer Gumbel und E. Weinschenk auch K. Mieleitner und G. Fischer schon vor uns hingewiesen haben. Doch gelangten diese Autoren zu Ergebnissen, die mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmen.

Wir hielten es daher für erforderlich, an den Erzen der Lamer Kieslagerstätte eine ausführliche mikroskopische Untersuchung vorzunehmen, um die genetische Stellung dieser Lagerstätte zu der Bodenmaiser Kieslagerstätte zu klären und um weitere Einblicke in die Entstehungsgeschichte dieser beiden ehemals so umstrittenen Lagerstätten zu erhalten¹⁾.

Es sei schon zu Anfang hervorgehoben, daß in der Umgebung von Lam zwei genetisch selbständige Lagerstätten liegen: nämlich die Johanneszeche von der Schmelz (kurz die Lamer Kieslagerstätte genannt) und, etwa 3 km südöstlich von ihr entfernt, die Fürstenzeche im Buchet²⁾ (Abb. 1).

Das Lager von der Schmelz besteht vorwiegend aus Pyrit, daneben Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende, während der Gang der Fürstenzeche in untergeordneten Mengen Ag-haltigen Bleiglanz, Kupferkies und Zinkblende, hauptsächlich aber Quarz, Kalkspat und Flußspat führt.

II. Geologischer Überblick.

Die Kieslagerstätte von der Schmelz bei Lam liegt konkordant in den Glimmerschiefern des künischen Gebirges (Abb. 1), dessen petrographische Beschreibung G. Fischer [3] vorgenommen hat.

Die geologische Skizze Abb. 1 wurde nach den Geognostischen Blättern 1:100000, Cham und Zwiesel, der Bayerischen Geologischen Landesuntersuchung und auf Grund eigener Beobachtungen angefertigt. Einige Irrtümer, wie sie noch in der Skizze bei unserer Bodenmaiser Arbeit [9, S. 6] enthalten sind, wurden verbessert.

In den Gneisen südlich des Arberzuges (Arber-Kaitersberg) treten, ebenfalls konkordant eingelagert, langgestreckte Kieslager auf, die an mehreren Stellen, am besten im Silberberg bei Bodenmais, aufgeschlossen wurden (Abb. 1). An anderer Stelle [9] haben wir ausgeführt, daß sie einem syngenetischen, mehrfach metamorphosierten Kieslagerzug angehören. Zur Zeit ist nur das Kieslager im Silberberg bei Bodenmais noch zugänglich.

Die Gneise, in denen die Bodenmaiser Erzlagerstätte liegt, wurden von Gumbel [8] als Dichroitgneise von den eigentlichen Gneisen des

¹⁾ Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen aussprechen.

²⁾ In Sammlungen findet man zuweilen Handstücke vom Buchet mit Stücken von der Schmelz verwechselt.

Arberzuges, den sog. Körnel- und Perlgneisen, unterschieden. Wir haben aber bei unserer Zeichnung Abb. 1 von dieser Trennung Abstand genommen, weil beide Gneisarten ohne deutliche Grenze allmählich ineinander übergehen. Sie unterscheiden sich nämlich nur dadurch, daß die Kordieritgneise stärker von dem benachbarten Granit metamorphosiert sind als die eigentlichen Arbergneise. Primär genetisch sind aber beide Gneisarten gleichwertig. An manchen Stellen ist im Gebiete des Kordieritgneises die granitische Einwirkung so stark

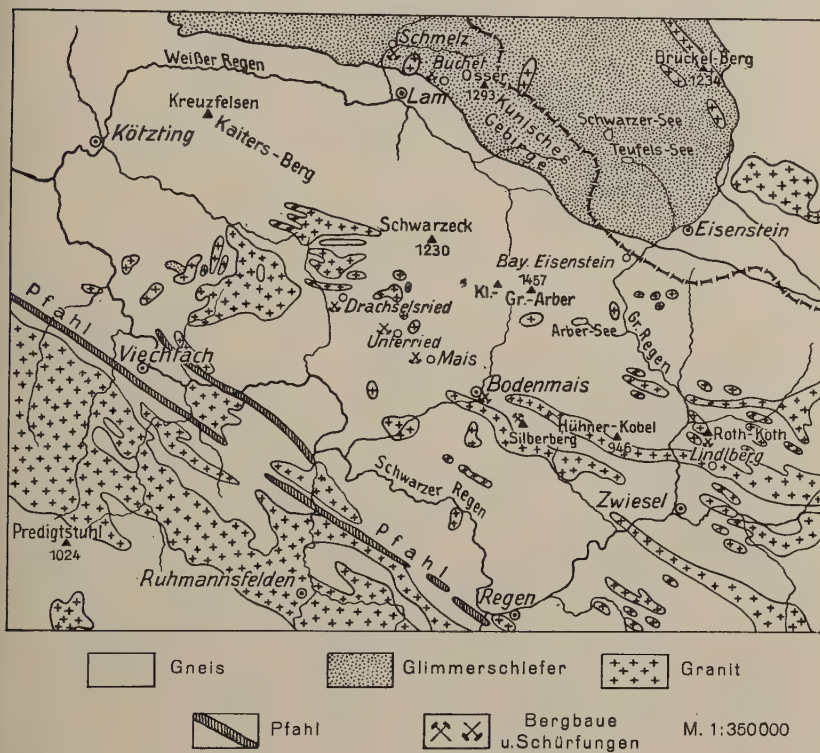


Abb. 1.

gewesen, daß ein nahezu massiges Mischgestein mit beträchtlicher Granat- und Kordieritführung entstand.

Für den genetischen Vergleich zwischen den beiden Kieslagerstätten von der Schmelz bei Lam und vom Silberberg bei Bodenmais sind G. Fischers petrographische Untersuchungsergebnisse [3, S. 262] von grundlegender Bedeutung. Danach leiten sich die Glimmerschiefer des künischen Gebirges und die Gneise des Arberzuges (und damit auch die Kordieritgneise des Silberberges) von altersgleichen Tonschiefern ab. Nach Ausführungen von A. Wurm [17, S. 11] kommt diesen sedimentären Gesteinen wahrscheinlich ein algonkisches Alter zu.

Die Böhmer Waldgneise des Arbertypus und die Glimmerschiefer des künischen Gebirges unterscheiden sich also nur durch die Art ihrer Metamorphose. Die durch die präkambrische Orogenese entstandenen Glimmerschiefer sind nach E. Weinschenk und G. Fischer im Gebiete südlich des Arberzuges vom varistischen Granit kontakt-metamorph zu den Kordieritgneisen umgewandelt.

Die Erzgrube der Johanniszeche von der Schmelz bei Lam, welche während des Krieges neu eröffnet wurde, ist seit 1920 unzugänglich. Wir mußten uns daher bei Bestimmung der allgemeinen geologischen Verhältnisse mit den Untersuchungen über Tage, den Literaturangaben und den mündlichen Äußerungen früherer Betriebsleiter begnügen.

Fassen wir die Äußerungen dieser Herren und die Angaben aus der Literatur mit den eigenen Beobachtungen kurz zusammen, so ergibt sich folgende Beschreibung für die Erzlagerstätte der Johanniszeche:

Der Erzkörper bildet ein weitausgedehntes tafelartiges Lager, das nach K. Mieleitner höchstens 4—5 m Dicke aufweist und „bei einem Streichen von 107° S—W unter 75° — 85° nach S¹⁾ einfällt“ [10, S. 37 und 44].

Nach NW keilt das Erzlager bald aus, während „weder nach unten, noch nach SO ein eigentliches Auskeilen festgestellt ist“, [10, S. 44]. Vom Johannisstollen aus reicht das Erzlager etwa 1 km nach O.

„Eine Linse kann man den Erzkörper nicht nennen, weil keine Anschwellung in der Mitte festzustellen ist“ [10, S. 37 oben].

Der Erzkörper bildet kein massiges Erz, sondern besteht im allgemeinen aus einem innigen Gemenge von Schwefelkies mit Quarz, wobei Magnetkies und Kupferkies untergeordnet, Bleiglanz und Zinkblende nur selten sich vorfinden. Die anderen Begleitminerale (Granat, Spinell, Biotit und Muskovit) sind von untergeordneter Verbreitung. Feldspat tritt nur örtlich beschränkt auf.

E. Weinschenk hebt hervor [15, S. 362], daß der Lamer Erzkörper von der Schmelz in den wichtigsten Bestandteilen mit demjenigen des Silberberges bei Bodenmais übereinstimmt, jedoch mit vorherrschendem Pyrit, daß aber der Erzkörper in Lam eine durchwegs abweichende Form des Auftretens zeigt; denn die Lamer Erze setzen sich nicht wie bei Bodenmais aus kompakten Kiesmassen zusammen, sondern bestehen aus einer Reihe erzarmer und erzreicherer Bänder, die in bisweilen sehr dünnen Lagen abwechseln (Banderz).

Im Lamer Kieslager tritt nur an einer Stelle grüner Feldspat, meist Orthoklas, seltener Andesin, in Berührung mit dem Erz. Das Haupterz ist dann Magnetkies (4 m über Rudolfstollen 60 m gegen

¹⁾ Irrtümliche Angabe Mieleitners. Die Glimmerschiefer und damit auch das Erzlager streichen herzynisch und fallen nach NO ein.

Ost). Es liegt an dieser Stelle eine örtlich wenig ausgedehnte Kontaktzone zwischen Erzlager und pegmatitischen Injektionen vor, die vom benachbarten varistischen Granit (Abb. 1) stammen.

III. Petrographisch-mikroskopische Untersuchungen.

Die petrographische Beschreibung der Glimmerschiefer im künischen Gebirgszug hat G. Fischer ausgeführt. Nach seinen Untersuchungen [3] besteht dieser Glimmerschiefer vorwiegend aus Quarz, Muskovit, Biotit und Granat.

Im Lamer Kieslager kommen als Begleitminerale, abgesehen von Spinell und einigen anderen, welche aber nur örtlich auftreten, die gleichen Minerale vor, die das Nebengestein, den Glimmerschiefer, bilden. Sie wurden von K. Mieleitner [10] einzeln beschrieben, doch ohne genügende Beachtung ihrer Altersunterschiede, wie sie sich aus den strukturellen Beziehungen oft klar und einwandfrei feststellen lassen.

Auf die erwähnten Arbeiten von G. Fischer und K. Mieleitner verweisend, bringen wir von unseren mikroskopischen Untersuchungen nur die genetisch wichtigen Ergebnisse, vor allem die strukturellen Verhältnisse und die relativen Altersunterschiede zwischen Erzen und Begleitminerale.

Ein großer Teil der Dünnschliffe wurde mit polierter Fläche auf den Objektträger aufgekittet, so daß sich ihre Unterseite auch als Anschliff verwenden ließ. Diese Kombination von Dünn- und Anschliff hat sich in allen jenen Fällen sehr bewährt, wo es darauf ankam, den Untersuchungsbefund im durchfallenden Licht durch erzmikroskopische Bestimmungen zu erweitern oder umgekehrt.

Struktur und Textur. Innerhalb der erzreichen Schieferanteile, welche in der Regel eine deutliche Kristallisationsschieferung aufweisen, wechseln oft in rascher Folge dünne quarzreiche Glimmerschieferlagen mit meist ebenso dünnen Erzlagen ab. Die Erzkörner sind parallel der Schieferung in Streifen angeordnet, hängen aber meistens linear (im Dünnschliff) nur auf kurze Strecken (1—2 cm) zusammen, da sie von den Mineralien des Glimmerschiefers, vor allem durch Quarz, immer wieder unterbrochen werden.

Die Struktur der erzreichen Schieferanteile ist sowohl bei den Erzen wie bei den Schiefermineralien einheitlich kristalloblastisch, wobei häufig heteroblastische Partien mit zahlreichen größeren Pyrit-Idioblasten und Granat-Xenoblasten auftreten.

Von allen Erzen und Begleitmineralien des Lamer Kieslagers besitzt der Pyrit die am besten ausgebildete Eigengestalt. Nach P. Ramdohr [13, S. 160 und 12, S. 1061] erklärt sich aber die stärker betonte

idioblastische Ausbildung des Pyrit gegenüber den silikatischen Begleitmineralien aus seinem höheren Idiomorphiebestreben und bietet daher keinen Anhaltspunkt zur Aufstellung einer Altersfolge.

Weitere Einzelheiten über die Struktur von Erzen und Begleitmineralien finden sich auf den folgenden Seiten bei Besprechung der Einzelmineralien und der erzmikroskopischen Untersuchungsergebnisse.

Die enge kristalloblastische Wachstumsverbindung der Erzlagen mit Lagen des Glimmerschiefers ist nur unter der Annahme zu verstehen, daß die Erze und die Gesteinsmineralien gleichzeitig der Metamorphose der Mesozone ausgesetzt waren. Daß die Erze eine solche Metamorphose der Mesozone tatsächlich mitgemacht haben, darauf deuten auch die vielen Pyritidioblasten bei kristallisationschiefriger Textur und die weiter unterhalb zu besprechenden Wachstumsverhältnisse zwischen Pyrit und Granat hin.

Eine Metamorphose der Katazone hat das Erzlager nur an einer örtlich beschränkten Stelle ergriffen, dort, wo pegmatitische Injektionen in das Erzlager eingedrungen sind (S. 176).

Den allgemein geologischen Verhältnissen (S. 176) zufolge hat sich aber im weiteren Gebiet des Lamer Kieslagers als Metamorphose der Mesozone nur die präkambrische Orogenese ausgewirkt. Die Erze müssen also bei der Beanspruchung dieser Orogenese schon vorhanden gewesen sein.

Die Beziehungen zwischen Erz und Granat. Der Almandingranat, ein häufiger Bestandteil des Lamer Glimmerschiefers, tritt auch in den erzreichen Schieferanteilen oft in bemerkenswerter Menge auf.

Die kleineren Granatkristalle besitzen eine deutliche Eigenform {110}, während größere Granatkörner (bis zu 3 mm) unregelmäßige Formen (Xenoblasten) aufweisen (Abb. 2). Sie enthalten immer kleine Einschlüsse von Erz, Quarz, seltener von Biotit und Zinkblende. Bei meist klarem Rand ist ihr Kern von winzigen Einschlüssen getrübt, deren Natur nicht genau bestimmt werden konnte.

Es fällt im Dünnschliff bald auf, daß zwar die größeren Granaten fast stets Erzeinschlüsse führen, aber fast nie beobachtet, man umgekehrt Granaten in Erzkörnern eingeschlossen.

Im Dünnschliff kann man häufig feststellen, wie Granatkörner idioblastische Pyrite randlich einbuchten. Man gewinnt dabei den Eindruck, als ob sie in die Pyritkörner hineingewachsen wären. Wenn auch aus dieser Beobachtung noch kein sicherer Schluß über die Altersbeziehung zwischen Erz und Granat zu gewinnen ist — wir haben es ja mit kristalloblastischen Strukturen zu tun — so läßt sich jedoch aus folgenden Erscheinungen mit größerer Sicherheit das jüngere Alter des Granates ableiten: Kleinere Anteile eines zersprungenen Pyritidioblasten werden gelegentlich durch Granat zusammengekittet. Die

zersprungenen Teilkristalle würden nach Wegnahme des Kittmittels genau wieder zusammenpassen.

In anderen Dünnschliffen sieht man, wie unregelmäßig ausgebildete Granatkörner mit schlauchartigen Verlängerungen in Sprünge von Pyritkristallen hineinragen oder wie kleinere selbständige Pyritkristalle von einem größeren Granat-Xenoblasten verkittet werden. Die Erze müssen also schon während der Granatentstehung vorhanden gewesen sein. Die kristalloblastische Granatbildung fällt aber in die präkambrische Entstehungsperiode der Glimmerschiefer, als sie infolge einer regional-dynamischen Metamorphose aus algonkischen Tonschiefern

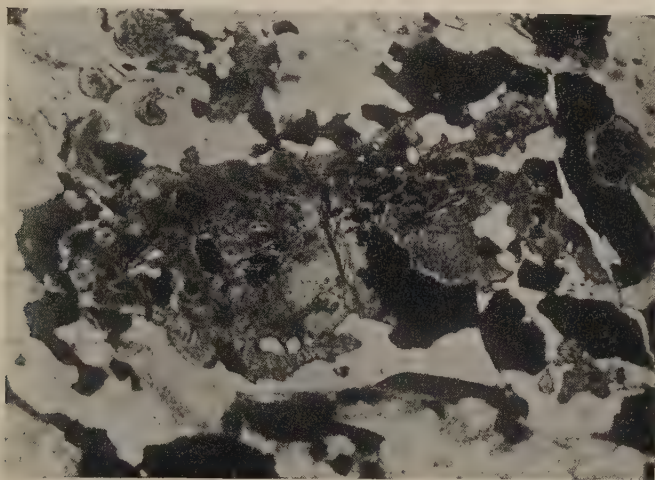


Abb. 2. Granat-Xenoblast mit Erzeinschlüssen. Das große raue Korn in der Mitte ist Granat. Vergr. 40 \times .

zu granatführenden Glimmerschiefern umgewandelt wurden. In Übereinstimmung mit dem strukturellen Befund ergibt sich also auch aus den Altersbeziehungen zwischen Pyrit und Granat, daß die Pyrite schon während der Auswirkung der präkambrischen Metamorphose vorhanden gewesen sind, daß sie daher auf keinen Fall im genetischen Zusammenhang mit der varistischen Granitintrusion stehen können, wie das von E. Weinschenk [15, 16], K. Mieleitner [10] und G. Fischer [3] angenommen wurde.

Man könnte hier vielleicht im Sinne von E. Weinschenk und K. Mieleitner einwenden, daß die Almandin-Granaten des Erzlagers und die des benachbarten Glimmerschiefers nicht gleichzeitig entstanden seien, sondern daß die ersteren Granaten jüngerer Alter be säßen und durch Kontaktmetamorphose bei der granitischen Einwirkung entstanden seien. Dagegen aber spricht, daß sich, abgesehen

von einer einzigen örtlich beschränkten Stelle (S. 176), keine stärkere granitische Kontaktwirkung auf das Erzlager feststellen läßt. Wären die Granaten tatsächlich durch die vom Granit ausgehende Kontaktbildung entstanden, so müßten sie in ihrer Ausbildungsweise und in der Häufigkeit ihres Vorkommens in Beziehung stehen zu dem örtlich beschränkten granitischen Kontakt, wie das z. B. für Kordierit gilt [10, S. 39].

Es widerspräche auch den Tatsachen, wenn man annehmen würde, die Granaten des Erzlagers seien durch Kontakt der „sulfidischen Erzschnmelzen“ (E. Weinschenk und K. Mieleitner) mit dem Nebengestein entstanden; denn für eine derartige Kontaktwirkung liegen, wie Mieleitner selbst betont [10, S. 44], keine Anhaltspunkte vor.

Erz und Disthen. Disthen tritt in manchen Schlfen relativ häufig auf, fehlt aber in anderen. Er verhält sich den Erzen gegenüber genau so wie der Granat, mit dem er gleichzeitig und auf gleiche Weise gebildet ist.

Erz und Spinell. Wie beim Granat, so sind Mieleitners Angaben auch bei Beschreibung des Kreittonit zu allgemein gehalten [10, S. 41 unten). Seine Angabe, daß der Kreittonit „von Erz eingeschlossen wird“, verlangt einige einschränkende Bemerkungen. Im Dünnschliff beobachtet man zwar tatsächlich, daß manchmal Kreittonit, klein und unregelmäßig geformt, im Innern von Erzkörnern liegt. Es wäre aber irrtümlich, hieraus zu folgern, daß der Kreittonit allseitig von Erz eingeschlossen und daß er deshalb als eine gleichzeitige oder ältere Bildung anzusehen sei. Die Verhältnisse liegen vielmehr so: In der Regel frißt sich Kreittonit vom Rande her ganz unregelmäßig in das Erz hinein (Abb. 3). Nur ganz vereinzelt sieht es bei entsprechender Lage des Dünnschliffes so aus, als ob der Spinell als echter Einschluß im Erz auftritt, wo er aber wahrscheinlich entweder von unten oder von oben in das Erz hineingedrungen ist.

In manchen Dünnschliffen erkennt man, wie der Spinell die randlich im Pyrit liegende Zinkblende, sicherlich unter Aufnahme des Zinks, verdrängt. Und da die Zinkblende in stets unregelmäßiger Form dem übrigen Erz ein- und angelagert ist, so erklärt sich auch aus solchen Verdrängungserscheinungen die vollkommen unregelmäßige Form des Spinells. Nur die kleineren Spinellkörner zeigen eine kristallographische Eigengestalt.

Einen weiteren Hinweis für die Vermutung, daß der Zinkgehalt des Kreittonit in Lam von der im Erz enthaltenen Zinkblende herrührt, kann man darin erblicken, daß überall dort, wo Zinkspinell relativ reichlich auftritt, das Erz ganz oder fast ganz frei von Zinkblende ist. Ferner enthalten die häufig im Spinell auftretenden Erzeinschlüsse nie Zinkblende, auch dort nicht, wo der Spinell seltener und in kleineren Einzelkörnern erscheint.

Über das Alter des Spinells läßt sich mit Sicherheit nur aussagen, daß er jünger als das Erz ist. Ob er gleichzeitig mit dem Granat gebildet wurde, dafür konnten wir keine sicheren Unterlagen finden.

Im Gegensatz zu dem Kreittonit aus dem Silberberg bei Bodenmais [9, S. 27] zeigt der Lamer Zinkspinell keine gesetzmäßig orientierten Magnetiteinschlüsse (S. 188).

In jenen Erzanteilen, die von Feldspatinjektionen betroffen sind (S. 176), tritt stellenweise in größeren Mengen ein Spinell in unregelmäßiger, schlauchartiger Form auf, häufig Biotit und Granat umrandend. Biotit und Spinell sind hier oft so innig miteinander ver-

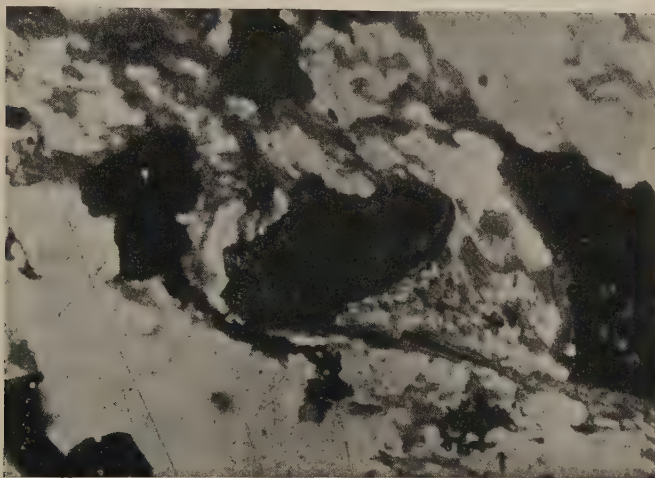


Abb. 3. Um das schwarze Pyritkorn in der Mitte liegt ein unregelmäßiger Saum von Kreittonit. Vergr. 40 \times .

wachsen, daß man beide gleichzeitig als Kontaktprodukt durch die granitisch-pegmatitischen Injektionen deuten muß. Der grüne Farbton dieses Spinells ist bei weitem nicht so kräftig wie bei dem vorher erwähnten Kreittonit. Vermutlich liegt hier ein Pleonast vor.

Die Beziehungen der Feldspäte zum Erz. Aus K. Mieleitners Arbeit entnehmen wir seiner Beschreibung der Feldspäte [10, S. 40] die genetisch wichtige Angabe, daß sowohl der Andesin wie auch der häufiger vorkommende Orthoklas nur auf eine Stelle im Erzlager beschränkt sind. Gemeint ist jene von uns auf S. 176 erwähnte Stelle im Lamer Erzlager, wo vom varistischen Granit aus pegmatitische Feldspatinjektionen in das Erzlager eindringen.

U. d. M. läßt sich in allen Dünnschliffen, die Feldspat enthalten, erkennen, daß die Feldspatinjektionen die Erzkörner zertrümmert und häufig restliche Anteile davon in sich aufgenommen haben. Der Feldspat ist demnach jünger als das Erz.

Wenn es auch in einigen Schliffen manchmal so aussieht, als könnte eine gleichzeitige Bildung vorliegen oder das Erz könnte sogar jünger als der Feldspat sein, da es den Feldspat in kleineren Gängchen durchsetzt, so darf man doch diese vereinzeltten Erscheinungen nicht in diesem Sinne deuten. Denn es handelt sich in solchen Fällen entweder um später zugeführte Zinkblende und Kupferkies (S. 186) oder aber um jene „pseudomagmatischen“ Erscheinungen, auf die wir schon bei unseren Untersuchungen des Bodenmaiser Erzlagers hingewiesen haben [9, S. 17], wo gleiche Verhältnisse dieser Art im verstärkten Maße vorliegen. Derartige „pseudomagnatische“ Strukturen treten immer auf, wenn Feldspatinjektionen im Kontakt mit einem älteren Kieslager aus diesem einiges Erzmaterial in sich aufnehmen und es aufschmelzen, so daß nach der allgemeinen Erstarrung das Erz magmatische Strukturen annimmt. Unter Umständen wird das Erz die früher erstarrten Silikate korrodieren oder in Form kleiner Gängchen durchsetzen.

Daß in der Umgebung jener feldspatreichen Kontaktstelle Pyrit-erz größtenteils in Magnetkies umgewandelt ist, wurde bereits erwähnt.

Auch die mikroskopischen Untersuchungen lassen erkennen, daß die Feldspäte in ihrem Auftreten örtlich beschränkt sind, da man sie nur in jenen magnetkiesreichen Stücken vorfindet, die von der durch granitisch-pegmatitischen Kontakt metamorphosierten Stelle des Erzlagers stammen. Für eine spätere Zufuhr dieser Feldspäte kann man auch die Beobachtung G. Fischers [3, S. 282, Mitte) anführen, wonach Feldspäte im ganzen Gebiet des Glimmerschiefers nicht zu dessen primären Bestandteilen gehören, sondern durch spätere Stoffzuführung entstanden sind.

Da die Feldspäte im Zusammenhang mit der varistischen Granit-intrusion stehen, so folgt auch aus diesem geologischen Befund, daß sie jünger als das präkambrische Erz und jünger als die eigentlichen Quarze des Glimmerschiefers sein müssen. Wir finden für diese Folgerung auch im mikroskopischen Bild eine Bestätigung. Es läßt sich im Dünnschliff wiederholt feststellen, daß frische Feldspäte weder Sprünge noch sonstige Einwirkungen einer stärkeren tektonischen Beanspruchung aufweisen, während benachbarte Quarzkörner zuweilen sogar Mörtelstruktur zeigen.

Die Altersbeziehungen der Feldspäte zu der hydrothermalen Chloritbildung ergeben sich einwandfrei aus dem mikroskopischen Befund, weil überall dort, wo Feldspäte neben Chlorit vorkommen, die Feldspäte vollkommen zersetzt sind. Und da die Feldspäte sowohl von den schmalen hydrothermalen Chlorit-Kalzit- und den damit gleichaltrigen Zinkblende-Kupferkiesgängchen durchsetzt werden, so ist damit das jüngere Alter dieser hydrothermalen Bildungen festgelegt (S. 186).

Quarz. Bei der Bestimmung der Altersbeziehungen zwischen Erz und Quarz ließen sich mehrere verschieden alte Quarzgenerationen unterscheiden, worauf auch K. Mieleitner hingewiesen hat [10, S. 38 u. 39].

Die jüngste Quarzbildung kommt nur selten vor und zwar in einfachen, gut ausgebildeten Kristallen, die sicherlich sekundär entstanden sind.

Eine andere Quarzgeneration steht paragenetisch in engster Beziehung zur Chloritzufuhr (S. 185) und ist gleichzeitig mit diesem Mineral hydrothermal gebildet. Auch diese Quarzgeneration hat der Menge nach eine ganz untergeordnete Bedeutung.

Älter als die vorher erwähnten Quarze sind solche, die in den Feldspäten als Einschlüsse auftreten. Sie gehören genau wie die Feldspäte den pegmatitischen Injektionen an, die, vom varistischen Granit ausgehend, in das Erzlager nur an einer Stelle eingedrungen sind (S. 176) Örtlich beschränkt, besitzen sie für das Erzlager keine genetische Bedeutung.

Eine noch ältere Bildung ist der eigentliche Quarz des Erzlagers, der als häufigstes Begleitmaterial der Erze auftritt. Nach Mieleitner ist er „im allgemeinen feinkörnig und bildet mit dem Erz ein so inniges Gemenge, daß die Auflösung nur im Dünnschliff möglich ist“ [10, S. 39, oben].

Über seine Altersbeziehung zum Erz äußert sich K. Mieleitner, daß „sich eine Altersfolge kaum geben läßt, da bald der Quarz die Sulfide, bald diese den Quarz umhüllen“ [10, S. 39, 5. Zeile]. Bei genauerem Betrachten der Strukturen zwischen Erz und den Quarzen der ältesten Generation gewinnt man in den meisten Fällen den Eindruck, als ob das Erz älter als der Quarz sei. Im Vergleich zu den deutlich idioblastisch ausgebildeten Pyriten weisen die Quarzkörner vollkommen unregelmäßige Form auf. Wo die Quarzkörner idioblastische Pyrite berühren, richtet sich ihre Ausbildungsform ganz und gar nach den Pyritkristallen. Es wäre aber falsch, nach diesen Beobachtungen Pyrit gegenüber dem Quarz als ältere Bildung anzusehen (S. 178). Den erst später folgenden Ergebnissen vorgehend, halten wir Pyrit und Quarz als durch gleichzeitige Sedimentation entstanden. Aber infolge der verschiedenen Umwandlungen, besonders der präkambrischen regional-dynamischen Metamorphose, sind die primären Ablagerungsstrukturen verwischt, wobei Pyrit mit seinem hohen Kristallisationsvermögen hinsichtlich der Kristallbildung den anderen Mineralien vorauselte.

Über das Auftreten des Quarzes seien in aller Kürze noch folgende Beobachtungen mitgeteilt. Nur vereinzelt findet man kleine Quarzeinschlüsse im Erz, und noch seltener trifft die umgekehrte Erscheinung zu, daß Erzeinschlüsse in Quarzkörnern vorkommen.

Dort, wo auf Korngrenzen und Sprüngen des Quarzes Erz in Form kleiner Gängchen zu beobachten ist, handelt es sich stets entweder um die schon erwähnten pseudomagmatischen Strukturen (S. 182) oder um jene ganz untergeordnet auftretenden Beispiele einer jüngeren hydrothermalen Erzzufuhr (S. 186).

Daß der Quarz der ältesten Generation im einzelnen die Spuren der vielfachen metamorphen Einflüsse je nach den Umständen in Form von Kataklyse, Zertrümmerung, Rekristallisation aufweist, braucht an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt zu werden.

Genetisch wichtig ist die schon erwähnte Erscheinung, daß Quarze der ältesten Generation neben den durch jüngere pegmatitische Injektion entstandenen Feldspäten zuweilen stark zertrümmert sind, während die Feldspäte noch keine Kataklyse zeigen (S. 182), also ein Hinweis, daß der Feldspat noch nicht vorhanden war, als der Quarz von starken tektonischen Einwirkungen betroffen wurde. Dagegen sind an solchen Stellen die Erzkörner zusammen mit dem Quarz bis zur Mörtelstruktur zerrieben worden. Erz und Quarz sind also auch nach diesem Befund älter als der Feldspat.

Muskovit. K. Mieleitner schreibt über dieses Mineral, daß es im Lamer Erzlager nur sehr selten vorkommt [10, S. 40 unten]. Wir aber fanden, besonders in den randlichen Anteilen des Erzlagers, oft merklichen Muskovitgehalt vor.

Über die Bildung des Muskovits äußert sich Mieleitner an derselben Stelle, daß „er wohl stets aus dem Nebengestein hergekommen ist“, ohne jedoch eine Begründung dafür zu bringen.

Wäre Muskovit im Sinne Mieleitners dem Nebengestein tatsächlich von den sulfidischen Erzschnmelzen entnommen, so müßten sich an den Glimmern wenigstens Spuren von Korrosionsmerkmalen zeigen. Doch sind weder solche, noch irgendwelche andere Verdrängungserscheinungen zu beobachten.

Die Muskovite der erzreichen Schieferanteile führen zuweilen kleine Erzeinschlüsse. Davon abgesehen, stimmen sie aber in ihrer Ausbildung und in ihrer strengen Regelung vollkommen mit denen des erzfreien Glimmerschiefers überein, so daß die Erklärung viel näher liegt, sowohl die Muskovite des Erzlagers wie auch die des benachbarten Glimmerschiefers genetisch für gleichwertig zu halten, zeitlich entstanden bei der regional-dynamischen Metamorphose während der präkambrischen Orogenese.

Im unmittelbaren Verband mit dem Pyrit scheinen sie jünger als das Erz zu sein. Doch wie vorher (S. 178) ausgeführt, sprechen solche strukturelle Beobachtungen nicht gegen die Annahme, daß die idioblastischen Pyritformen und die Muskovitkristalle mehr oder weniger

gleichzeitig durch die Einwirkungen ein und derselben Metamorphose entstanden seien.

Unter dem Mikroskop erweisen sich die Muskovite ebenfalls mehr oder weniger gleichzeitig mit den Granaten entstanden, jedoch älter als die Feldspäte. Aber die kleineren Muskovite, die oft zahlreich als Einschlüsse in den nur örtlich auftretenden Feldspäten vorkommen, gehören zu einer anderen Generation, deren Entstehung auf die pegmatitischen Feldspatinjektionen vom varistischen Granit zurückzuführen ist (S. 176).

Biotit. Die genetischen Verhältnisse sind bei diesem Mineral nicht so deutlich ausgeprägt wie beim Quarz und Muskovit. Auch hier haben wir mehrere Generationen zu unterscheiden. Die älteren Biotite treten in geringer Menge auf. Sie erweisen sich als typische Bestandteile des Granatglimmerschiefers und sind demnach mehr oder weniger gleichzeitig mit Granat und Muskovit der ersten Generation gebildet. Gegenüber dem Erz verhalten sich diese Biotite genau so wie die älteren Muskovite.

Die Entstehungsweise der jüngeren, an manchen Stellen in bemerkenswerten Mengen auftretenden Biotite zweiter Generation konnte nicht genau geklärt werden. Ihr Vorkommen beschränkt sich durchaus nicht nur auf das Erzlager, wie K. Mieleitner irrtümlich angibt [10, S. 41]. Sie finden sich auch im erzfreien Schiefer verbreitet. G. Fischer, der zuerst die Biotitzufuhr erkannt hat [3, S. 282 unten; S. 290 unten; S. 296 Mitte und unten], spricht sogar von einer regionalen Biotitisierung [3, S. 297, Mitte].

Zeitlich ist die Biotitzufuhr nach der Kristallisation des Glimmerschiefers und vor die Feldspatinjektion zu legen (S. 181). Auffallend ist, wie wenig die Erzkörner von dieser Biotitzufuhr angegriffen worden sind.

Verdrängungserscheinungen durch primäre Erze treten an Biotiten nicht auf. Wohl beobachtet man an manchen Stellen, daß Biotit „unter Zuwanderung von Erz“ in Chlorit umgewandelt ist. Doch sind diese Erscheinungen selten. Sie stehen in Verbindung mit der allerjüngsten postgranitischen Stoffzufuhr (S. 186) und sind ohne Bedeutung für die Entstehung des eigentlichen Erzlagers.

Eine dritte kristallographisch gut ausgebildete Biotitgeneration tritt nur lokal in Verbindung mit den Feldspatinjektionen auf. Sie ist als Kontaktprodukt durch die pegmatitischen Injektionen anzusehen, wahrscheinlich durch eine Umkristallisation der Biotite der zweiten Generation entstanden.

Chlorit und die jüngste Stoffzufuhr. Chlorit kommt im Erzlager wie auch im angrenzenden Glimmerschiefer teils selbständig.

teils als Umwandlungsprodukt des Biotit vor. An manchen Stellen beobachtet man, wie Chlorit Erzkörner verdrängt.

Die Feldspäte sind, wo Chlorit auftritt, vollkommen zersetzt, während sie in chloritfreien Stellen noch einen frischen Zustand aufweisen.

U. d. M. sieht man manchmal kurze, millimeterfeine Chloritgängen durch Erzkörner und Feldspäte gehen, wodurch die Altersverhältnisse festgelegt sind.

In engster Vereinigung mit Chlorit beobachtet man manchmal Quarz, Kalzit, helle Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz, die gleichzeitig mit Chlorit zugeführt sind. In Form kleiner Gängchen in einer Stärke von höchstens wenigen Millimeter durchsetzen diese Mineralien regellos Pyritkörner und Feldspatkristalle.

Die Chloritentstehung ist sicherlich als hydrothermal zu deuten. Vielleicht steht die Zuführung von Chlorit einschließlich der Erze, die in geringen Mengen gleichzeitig mit Chlorit sich ausgeschieden haben, in genetischem Zusammenhang mit jenen hydrothermalen Lösungen, denen der erzführende Quarz-Flußspat-Kalzit-Gang am Buchet bei Lam (S. 174) zuzuschreiben ist.

IV. Erzmikroskopische Untersuchungen.

Bei den erzmikroskopischen Beobachtungen treten besonders stark die Unterschiede zwischen den normalen Erzen hervor, die als dünne Lagen konkordant in den Schiefen liegen und so selbst Schieferlagen bilden und zwischen den Erzen von der „reichsten Stelle“, 4 m über Rudolfstollen 60 m gegen Ost (S. 176). An dieser Stelle, wo die Erze durch granitisch-pegmatitische Injektionen kontaktmetamorph verändert sind, führen sie hauptsächlich Magnetkies und nicht, wie normalerweise, Pyrit.

Das kontaktmetamorphosierte Erz zeigt an dieser Stelle folgende Eigenarten: Magnetkies läßt typische Pflasterstruktur bei etwas wechselnder Korngröße erkennen. Sie gleicht völlig den Strukturen des normalen Bodenmaiser Magnetkieses. Grobblättrigen Magnetkies, wie in den Randzonen des Bodenmaiser Lagers, konnten wir nicht feststellen.

Die anderen Erze Kupferkies, Bleiglanz und selten Zinkblende liegen ungleichmäßig verteilt in und zwischen den Magnetkieskörnern, wobei Kupferkies gern schmale Bänder in den Korngrenzen des Kiesel bildet.

Bleiglanz zeigt Korrosionswirkungen auf die Feldspäte der Injektionen, ebenso wie in Bodenmais [9, S. 17].

In einem Schliff dieser Erze fanden wir auch in Kupferkies ein Korn von ged. Wismut und Körner von Vallerit.

In den normalen Erzlagen treten folgende Erze auf: Pyrit in weit überwiegendem Maße, dann Magnetkies, Kupferkies und Magnetit in annähernd gleicher Menge, etwas seltener Bleiglanz und am seltensten Zinkblende. Nicht primär enthält das Erzlager noch ganz untergeordnet Eisenglanz und als Neubildung Markasit im Magnetkies.

Der Pyrit, das Haupterz, bildet kleine Knollen und Körner von oft idioblastischer Ausbildung. Die Größe der Körner liegt zwischen der Grenze des Erkennbaren und einigen Millimetern. Sie sind häufig porös, was man bereits makroskopisch erkennt, worauf auch schon K. Mieleitner [10, S. 35] hinwies. Die Porosität der Pyrite macht sich bei der Herstellung der Schiffe sehr unangenehm bemerkbar und läßt in manchen Präparaten keine glatte Schiffsfläche zu.

Die Schiffe von teils porösem, teils „klarem“ Pyrit gleichen denen, die P. Ramdohr [11, S. 9 und Tafel II, Bild 6] bei Meggener Erzen beschreibt. Ramdohr deutet diese Erscheinung als Folge der Umwandlung des ursprünglich Markasit gewesenen Erzes, eine Deutung, die wir auch hier für die Lamer Erze heranziehen möchten. Allerdings konnten wir primären Markasit in keinem unserer Lamer Schiffe feststellen, womit ja keineswegs das Fehlen dieses Minerals erwiesen ist. Auch in dem Meggener Lager ist bisher Markasit nur in ganz vereinzelten Fällen gefunden worden.

Sowohl in den feinporösen als auch in den klaren Partien zeigt der Pyrit häufig eine merkliche Anisotropie, die hier nicht auf einen Gehalt an Arsen zurückgeführt werden kann, wie bei den Beobachtungen Schneiderhöhns [14], denn die chemische Analyse ergibt keinen As-Gehalt. Wir glauben, daß diese Anisotropieeffekte auf einen geringen Überschuß von FeS der aus dem Gelzustand entstandenen Pyrite zurückzuführen sind. Schneiderhöhn [14] vermutete dies bereits, unter Bezugnahme auf die Beobachtungen Ehrenbergs [2], von Pyriten anderer Lagerstätten.

Außer der Anisotropie und den feinporösen, auf primären Markasit hinweisenden Pyritkörnern lassen auch selten zu beobachtende Schrumpfungsrisse in den Pyritknollen primäre Gelform vermuten.

In Form kleiner ganz unregelmäßig verteilter Einschlüsse liegen im Pyrit Körner von Bleiglanz, Kupferkies und ganz selten auch Zinkblende.

Als Zeichen starker mechanischer Beanspruchung zeigen die Pyritkörner oft Kataklyse, die an manchen Stellen bis zur weitgehenden Zertrümmerung der Körner führt.

Verdrängungserscheinungen von Pyrit gegen die anderen Erze oder gegen silikatische Begleitminerale konnten wir nicht beobachten, wohl aber stellten wir fest, wie Pyrit von Kalkspat, Chlorit und Quarz

verdrängt wird. Auch kleine Gängchen dieser seltenen jüngeren Bildungen (S. 185) setzen quer durch die Schiefer und das Erz.

Als Neubildung erscheint Pyrit zusammen mit Markasit in Form der bekannten „birds eye structur“ im Magnetkies. Auch Markasit allein hat sich auf Rissen und Sprüngen des Magnetkieses neu gebildet.

Der Magnetkies tritt im normalen Erz mengenmäßig gegen den Pyrit stark zurück. Er liegt in feinen Körnern, ohne Verzahnung und ohne Lamellen in den Erzbändern. In ihm ist manchmal in kleinen Körnchen Kupferkies, Bleiglanz oder Zinkblende eingeschlossen. Besondere Strukturen zeigt er nicht.

Magnetit erscheint ganz unregelmäßig verteilt in den anderen Erzen und auch selbständig in den Erzlagen. Er weist häufig Eigen gestalt auf, sowohl gegen die Erze als auch gegen die silikatischen Begleitmineralien. In größeren Magnetkiespartien hat er oft Siebstruktur mit Einschlüssen der verschiedenen Sulfide. Als Entmischung in Kreittonit fehlt er im Gegensatz zu Bodenmais völlig.

Magnetkies und Magnetit sind im „normalen“ Lamer Erz nicht sekundär infolge Temperaturerhöhung entstanden, sondern sind durch die primäre Zusammensetzung der Sulfidgele bedingt. Der Schwefelüberschuß der Gele reichte nicht aus, alles Eisen als Bisulfid zu fällen. Daß Magnetkies und Magnetit sich auch bei niedrigen Temperaturen in sedimentären Lagerstätten bilden, hat schon Ramdohr [12, S. 1045 und S. 1062—1064] eingehend beschrieben.

Von den Sulfiden, die neben Pyrit und Magnetkies noch auftreten, hat Kupferkies mengenmäßig die größte Bedeutung. Er ist mit Bleiglanz und Zinkblende als Einschluß im Pyrit, Magnetkies und Magnetit ebenso wie selbständig zu finden. Über seine Verwachsung mit Zinkblende berichten wir an anderer Stelle (S. 189).

Der Kupferkies hat auch in größeren Körnern keine Einschlüsse von „Zinkblendesternchen“.

Bleiglanz tritt, ebenso wie Kupferkies, über das ganze Lager fein verteilt selbständig und als Einschluß in Pyrit, Magnetkies und Magnetit auf. Außer der bereits erwähnten Korrosionseinwirkung auf Feldspäte (S. 186) zeigt er keinerlei besondere Strukturen.

Zinkblende bleibt im Gegensatz zu Bodenmais mengenmäßig stark zurück. Sie ist im Lamer Erzlager das seltenste Sulfid. Auch sie verteilt sich ganz unregelmäßig in und neben den anderen Erzen.

Zinkblende ist das einzige Erz, das „Entmischungsstrukturen“ zeigt, und zwar von Kupferkies und ganz selten von Magnetkies.

Die seltenen feinen Magnetkiesstäubchen in der Blende sind in kupferkiesarmen und sonst meist magnetkiesfreien Schliffen. Sie sind also nicht aus Pyrit entstanden, sondern haben sich durch metamorphosierende Vorgänge aus dem der Zinkblende kolloidal beigemischten

FeS-Gehalt ausgeschieden. Es liegt hier also eine Erscheinung vor, die in der Literatur schon des öfteren beschrieben wurde [4, S. 26 und 12, S. 1034 und S. 1064/65].

Genetisch wichtiger sind die „Kupferkiesemulsionen“ in den Zinkblendekörnern, wie sie in magnetkiesarmen Schlfen der normalen Erze häufig auftreten. Sie gleichen völlig den von Ramdohr [12, S. 1037] skizzierten Beispielen. Meistens sind es einzelne kleine Zinkblendekörner, in denen, wolkig verteilt, oft in Abhängigkeit von der Oberfläche konzentrisch diese Kupferkiesovoide liegen (Abb. 4). Seltener sind größere Zinkblendekörner, die nachträglich in mehrere kleinere zerfallen sind. Bei diesen gehen die Emulsionen über die jetzigen Korngrenzen hinweg wolkig über das ganze Körneraggregat.

An ein Einwandern von Kupferkies von außen in die Zinkblende ist hierbei nicht zu denken. Erstens verteilen sich die Ovoide gleichmäßig über das ganze Korn hin oder in konzentrischen Ringen, sind aber nicht in den Randpartien angereichert; und zweitens liegen diese von den Kupferkiesovoiden durchstäubten Zinkblendekörner selten neben Kupferkies, meistens aber in kupferkiesarmen Erzpartien.

Diese Kupferkiesemulsionen in wolkiger Anordnung in den Zinkblendekörnern sind also wie beim Rammelsberg [12, S. 1033] nur als Reste alter Strukturen, Gelstrukturen, zu erklären.

In Übereinstimmung damit steht der FeS-Gehalt der Zinkblende und des Pyrits, sowie die auf primären Markasit hinweisenden löchrigen Pyrite, Erscheinungen, die die primäre Ausscheidung der Erze in Form gemischter Sulfidgele teils beweisen, teils wahrscheinlich machen.

Neben diesen primär aus Gelen gebildeten Erzen treten auch ganz selten jüngere Erze in kleinen, quer durch Erz und Gestein setzenden Gängchen auf (S. 185), die neben Quarz, Kalkspat und Chlorit auch Kupferkies, Zinkblende und Eisenglanz führen. Ob auch Bleiglanz zu den Erzen dieser Gängchen gehört, konnten wir nicht einwandfrei feststellen.

Es läßt sich aus keiner Beobachtung klären, ob der Erzgehalt dieser Gängchen von Lösungen aus den primären Erzen genommen

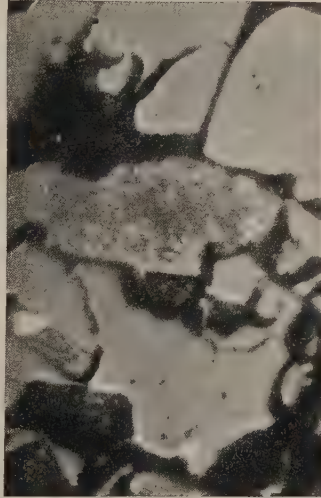


Abb. 4. Kupferkiesovoide in einem großen Zinkblendekorn und in zwei kleineren Körnern aus Zinkblende. Daneben Magnetitkörner. Vergr. 500 \times .

wurde, oder ob die Lösungen selbst Erzbringer waren und vielleicht in Zusammenhang mit dem hydrothermalen Gang im Buchet standen. Es ist dies wohl denkbar, da ja im Ostende des Lagers der Schmelz ganz vereinzelt auch etwas Flußspat gefunden wurde.

Von den primären Erzen unterscheidet sich im Anschliff die Zinkblende der Gängchen durch die hellere Färbung der Innenreflexe, die auf den geringeren Eisengehalt zurückzuführen ist.

Sonstige Eigenarten zeigen die sekundär zugeführten Erze nicht. Sie sind aber besonders zu erwähnen, da Fischer sie als Beweis für die Entstehung des ganzen Lagers aus Lösungen anführt [3, S. 289] und Mieleitner [10, S. 38] und Frebold [4, S. 147] daraus schließen, daß Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende sekundär zugeführt seien.

Der erzmikroskopische Befund ergibt somit die primäre Bildung der gleichaltrigen Erze in Gelform und bestätigt, daß die Erze eine Metamorphose der Mesozone (S. 178) durchgemacht haben und daß sie an einem örtlich beschränkten Teile des Lagers (S. 176) durch granitisch-pegmatitische Injektionen stark metamorphosiert worden sind (Katazone). Schließlich läßt sich auch erzmikroskopisch ein späteres Eindringen von geringen Mengen Kupferkies (Bleiglanz), Zinkblende und Eisenglanz in das Erzlager feststellen (S. 189).

V. Genetische Verhältnisse.

Nach unserem Untersuchungsbefund müssen wir für die Lamer Kieslagerstätte in der Schmelz eine primär sedimentäre Bildung annehmen. Es bleibt uns noch die Aufgabe, von diesem Gesichtspunkt aus die Beobachtungen und Anschauungen K. Mieleitners [10] und G. Fischers [3] zu behandeln.

Als Begründung für die liquid-magmatische Entstehung der Lamer Kieslagerstätte führt Mieleitner mehrere Unterlagen an, drückt sich aber im einzelnen viel zu allgemein aus, so daß seine Ausführungen nicht beweiskräftig sind. So sagt er z. B., daß die Grenze Erzglimmerschiefer „ein derartiges Ineinandergreifen der Bestandteile zeigt, wie es nur durch schmelzflüssige Injektion zu erklären ist“. Doch bringt Mieleitner keine genaue Beschreibung über das „Ineinandergreifen der Bestandteile an der Grenze von Erz und Glimmerschiefer“.

Nach unseren Beobachtungen verläuft der Übergang zwischen Erzlager und Glimmerschiefer ganz allmählich, indem die einzelnen Erzbänder, die ja schon im eigentlichen Erzlager mit dünnen Glimmerschieferlagen wechseln, nach und nach in erzfreien Glimmerschiefer übergehen. Zuweilen bestehen sie nur aus millimeterfeinen Streifen, die oftmals unterbrochen sind. Erzreiche Schieferlagen gehen langsam in erzärmere Schieferzonen über, ohne daß eine eigentliche Kontaktgrenze zwischen Erz und Glimmerschiefer überhaupt vorhanden ist.

Auch die Beziehungen zwischen Erz und Biotit sind nicht im Sinne K. Mieleitners [10, S. 41] zu deuten. Denn es handelt sich bei denjenigen Biotiten, die mit den Erzen „pseudopodienartig ineinandergreifen“, um Biotite, die nach der Erzbildung und unabhängig von ihr entstanden sind (S. 185).

In den Angaben Mieleitners entspricht es nicht den Tatsachen, daß „der Muskovit unmittelbar am Erz in Biotit umgewandelt ist“. Das Auftreten des Biotits beschränkt sich nicht nur auf die unmittelbar am Erz gelegenen Zonen. G. Fischer spricht sogar von einer „regionalen Biotitisierung“ (S. 185).

In seiner Arbeit über die Gabbroamphibolitmasse von Neukirchen am hl. Blut [3] kommt G. Fischer auch auf die Schwefelkieslagerstätte der Schmelz bei Lam zu sprechen. Fischer erörtert hier kurz drei verschiedene Möglichkeiten für die Bildung dieser Lagerstätte und entscheidet sich dann für apomagmatische Bildung [3, S. 288].

Gegen Ende seiner Ausführungen über die Lamer Kieslagerstätte äußert sich G. Fischer in dem Sinne, daß hydrothermale Lösungen in die Schichtflächen des Glimmerschiefers eindringen, wobei sich die Sulfide unter Verdrängung von Silikaten angesiedelt haben. Als Begründung führt er die Beobachtung an, daß Biotite „z. T. unter Einwanderung von Sulfiden in Chlorit überführt sind“.

Derartige Umwandlungserscheinungen an Biotiten in Chlorit haben auch wir beobachtet. Chlorit tritt sogar in kleineren Mengen selbständig auf, wie dies auch Mieleitner erwähnt, der ihn ebenfalls als hydrothermale Bildung [10, S. 41] ansieht.

Wir konnten mehrmals feststellen, daß manchmal auch Calcit, Zinkblende und Kupferkies zusammen mit Chlorit vorkommen. Aber das Auftreten von Chlorit hat nur örtliche Bedeutung und ist, wie wir auf S. 185 ausgeführt haben, auf eine jüngere hydrothermale Zufuhr zurückzuführen, die lange Zeit nach der Entstehung des eigentlichen Erzlagers und auch noch nach den varistischen Feldspatinjektionen erfolgte.

Sehr wertvoll für die genetische Deutung des Lamer Erzlagers halten wir G. Fischers tektonische Angaben. Bei der Untersuchung über das Verhalten der Lamer Erze im gefalteten Gefüge des Glimmerschiefers erwähnt er, daß der „Anblick der durch Sulfide gebänderten Gesteine von der Schmelz ein anderer ist als der granitisch injizierter Gesteine der gleichen Zone. Während bei den letzteren ohne weiteres erkennbar war, daß die Intrusionen in ein bereits gefaltetes Gefüge erfolgten, sind hier die Kiesbänder gleichmäßig dem Faltenbild angepaßt und zeigen verstärkte Faltenscheitel und ausgedünnte Schenkel wie die Schieferlagen“ [3, S. 289].

Er führt nun weiter aus, daß diese Beobachtungen entweder so zu deuten seien, daß die Erze bereits vor der Faltung vorhanden ge-

wesen seien oder daß aber „die Kiese sich infolge anderen physikalischen Zustandes bei der Intrusion anders verhalten haben wie die granitischen Schmelzen“ [3, S. 289 Mitte). Zu letzterer Annahme wurde er gewissermaßen gezwungen, denn sonst hätten die Erze, wie er selbst betont, nicht im genetischen Zusammenhang mit den posttektonischen, granitischen Intrusionen stehen können.

Diese tektonische Beobachtung G. Fischers erscheint uns deshalb besonders wichtig, weil auch bei der Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais ähnliche Verhältnisse vorliegen. Eine gute Abbildung über diese Beziehungen von Erzlagen zum Nebengestein bringt G. Dessau in seiner Arbeit über Bodenmais [1, Tafel XXV, Abb. 3]. Man erkennt dort deutlich, wie die Erze Verstärkungen in dem Faltenscheitel, dagegen ausgedünnte Schenkel zeigen. Ebenso gut lassen sich diese Verhältnisse an größeren Handstücken von Lamer Erzen aus der Schmelz beobachten, die in den Bayerischen Mineralogischen Staatssammlungen vorhanden sind¹⁾.

Für die Bodenmaiser Kieslagerstätte konnten wir ein prätektonisches Alter nachweisen [9]. Demnach scheinen sich die Erzlagen bei einem Faltungsvorgang, soweit es ihre äußere Lageform angeht, genau so wie die silikatischen Lagen des Gesteins zu verhalten, d. h. prätektonische Erzlagen „passen sich gleichmäßig dem Faltenbild an“.

Wenden wir diese von Bodenmaiser Erzen abgeleitete Erfahrung auf die Kieslagerstätte in der Schmelz bei Lam an, so folgt, daß auch die Lamer Erze schon die Faltungsvorgänge mitgemacht haben. Da aber diese Faltung sich präkambrisch ausgewirkt hat, so ergibt sich auch aus rein tektonischen Erwägungen, daß die Lamer Erze in keinen genetischen Zusammenhang mit der varistischen Granitintrusion gebracht werden können.

Von den Angaben, die G. Fischer über die Bildungsweise der Lamer Kieslagerstätte macht, verdient noch die folgende eine besondere Aufmerksamkeit: „Das Auftreten des Erzes erweckt den Eindruck, daß es sich an Stelle aller anderen Mineralien mit Ausnahme des Quarzes gesetzt hat, denn innerhalb des Erzbereiches wechseln ebenso Lagen von Quarz mit solchen aus Schwefelkies und Magnetkies ab, wie im Glimmerschiefer und Glimmergneis Lagen aus Quarz und Glimmer“ [3, S. 287 unten).

Auch wir fanden an vielen Handstücken diese Beobachtung bestätigt. Doch konnten wir feststellen, daß Erzlagen auch oft mit glimmerreichen Lagen abwechseln, wie auf Abb. 5 ersichtlich ist, die nach einem polierten Handstück angefertigt wurde. In der

¹⁾ Wir sind Herrn Prof. B. Goßner für sein entgegenkommendes Überlassen von Untersuchungsmaterial sehr zu Dank verpflichtet.

Mitte verläuft eine erzreiche Schieferzone (weiß = Erz, grau = Quarz, dunkel = Biotit).

Der dunkle schmale Streifen links unten, unmittelbar am Erz besteht vorwiegend aus Biotit und darunter folgt eine schmale, grau getönte Quarzstelle. Auch rechts oben grenzt unmittelbar am Erz ein Biotitstreifen und rechts, etwa in der Mitte der Erzlage, befindet sich eine biotitführende Stelle.

Die Gründe, welche K. Mieleitner und G. Fischer für ihre Ansichten über die magmatische Entstehung der Lamer Kieslagerstätte

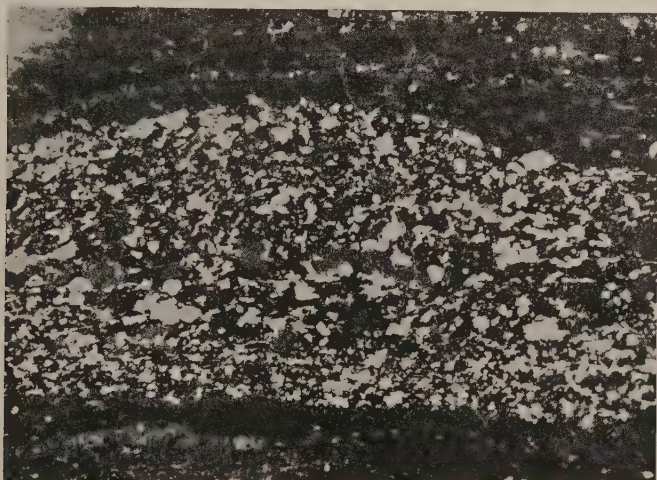


Abb. 5. Lamer Erzhandstück mit polierter Oberfläche. Vergr. 2,5 ×.

anführen, sind also nicht haltbar. Und ihre Beobachtungen sprechen in keiner Weise gegen unsere Annahme von der syngenetischen Bildung dieser Lagerstätte.

VI. Bildungsgeschichte der Kieslagerstätte.

Die Bildungsgeschichte des syngenetisch entstandenen Lamer Kieslagers von der Schmelz steht natürlich in engster Beziehung zu dem Werdegang der benachbarten Glimmerschiefer. Als Ausgangsgestein der Glimmerschiefer nimmt G. Fischer [3] einen Tonschiefer an, dem nach A. Wurm [17] wahrscheinlich ein algonkisches Alter zukommt. Gleichzeitig mit diesen tonigen, stellenweise sandreichen Sedimenten lagerten sich hauptsächlich gelförmig Eisensulfide ab mit geringen Beimengungen von Zink-, Blei- und Kupfersulfid.

Daß tatsächlich die Sulfide in Form gemischter Gele vorhanden gewesen sind, dafür sprechen die konzentrisch wolkigen Einlagerungen von Kupferkies in Zinkblende (S. 189).

Für den primären Zustand der Eisendisulfide haben wir einen Anhaltspunkt in den feinporösen Pyritpartien. Daraus und in Analogie zu der genetisch verwandten Bodenmaiser Kieslagerstätte, wo wir primären Markasit gefunden haben, dürfen wir annehmen, daß vor den Metamorphosen die Eisendisulfide wenigstens teilweise in Markasitform vorgelegen haben.

Die einzelnen Metamorphosen, welchen das Erzlager und das Nebengestein während ihrer langen geologischen Geschichte unterworfen waren, lassen sich auf Grund der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse trennen und zeitlich festlegen.

Den stärksten Einfluß auf die Gesteine und Erze des Lamer Gebietes übte die mit der präkambrischen Orogenese in Verbindung stehende regional-dynamische Metamorphose aus, der die Glimmerschiefer des künischen Gebirges ihren heutigen Mineralbestand und ihre Streichrichtung verdanken. Die späteren, nur vereinzelt und örtlich erfolgten Einwirkungen sind für das Gesamtbild des Glimmerschiefers und seiner Erzlagen bedeutungslos.

In seiner wiederholt erwähnten Arbeit konnte G. Fischer zeigen, daß vor die erwähnte präkambrische Metamorphose der Mesozone noch eine Metamorphose der Epizone zu legen ist [3, S. 292], durch welche die Tonschiefer zu Chloritoidphylliten umgeprägt wurden. Unter dem Einfluß dieser beiden präkambrischen Metamorphosen haben die Eisendisulfide eine weitgehende Umkristallisation zu Pyrit erlitten, der dabei häufig eine besonders betonte idiomorphe Ausbildung (S. 178) annahm und dadurch den Begleitmineralien hinsichtlich der Wachstumsformen weit vorauseilte.

Während die in Verbindung mit der präkambrischen Orogenese auftretende dynamische Metamorphose der Mesozone das ganze Lamer Kieslager in allen seinen Teilen einheitlich erfaßte, erfolgten die metamorphosierenden Einwirkungen späterer Zeiten nur auf örtlich beschränkte Stellen. Im Verlaufe der varistischen Granitintrusion entstand im Erzlager nur an einer Stelle (S. 176) eine unmittelbare Kontaktmetamorphose mit Stoffzufuhr. Granitisch-pegmatitische Injektionen drangen dort in das Erzlager ein und verursachten die Kontakt- und pseudomagmatischen Erscheinungen, die wir vorher beschrieben haben (S. 186).

Aus den Beziehungen zwischen Feldspat und Chlorit (S. 186) folgt mit Sicherheit, daß die Chloritbildung — übrigens mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung — nach der Erstarrung der Feldspatinjektionen einsetzte. In Verbindung mit der Chloritzufuhr wurden im Erzlager geringe Mengen von Zinkblende, Kupferkies, Quarz und Kalkspat neu abgesetzt (S. 185 und 189).

Ob und wie weit sich die alpine Orogenese, auf welche in der Bodenmaiser Erzlagerstätte zahlreiche Klüftungen, Verwerfungen und

Ruschelzonen [9, S. 22/23] zurückzuführen sind, auch in der Lamer Kieslagerstätte ausgewirkt hat, ließ sich nicht feststellen, da die älteren Beobachtungen der anderen Autoren keine bestimmten Richtungsangaben über Klüfte und Verwerfungen enthalten. Die nicht mehr zugängliche Lagerstätte bot uns keine Gelegenheit zur Nachprüfung dieser Frage.

VII. Vergleich zwischen den Kieslagerstätten von Lam und Bodenmais.

Das Kieslager von Bodenmais gehört zu einem Lagerzug, der konkordant in den herzynisch streichenden Kordieritgneisen südlich des Arberzuges liegt [9]. Mit der gleichen Streich- und Fallrichtung verläuft die Lamer Kieslagerstätte in den Glimmerschiefern des künischen Gebirges.

Wie im Abschnitt II auf S. 175 näher ausgeführt wurde, sind die Kordieritgneise südlich des Arberzuges und die Glimmerschiefer des künischen Gebirges altersgleich und unterscheiden sich in erster Linie durch die Art ihrer Metamorphosen. Dieser Satz trifft auch auf die beiden Kieslagerstätten von Bodenmais und der Schmelz bei Lam zu. Auch sie unterscheiden sich vor allem durch den Grad der Metamorphosen. Das Bodenmaiser Kieslager gehört vorwiegend der Katazone an, während die Lamer Kiese nur den Einflüssen der Mesozone ausgesetzt waren, allerdings mit Ausnahme jener einzigen auf S. 176 erwähnten Stelle. Diese am stärksten metamorphosierte Stelle im Lamer Erzlager gleicht völlig dem normalen magnetkiesreichen Erz von Bodenmais, da sich hier die gleichen granitisch-pegmatitischen Injektionen auf das Lager ausgewirkt haben wie auf die meisten Teile des Bodenmaiser Vorkommens.

Aber nicht nur die metamorphosierenden Einflüsse bedingen die Unterschiede der Zusammensetzung und der Strukturen zwischen beiden Lagerstätten, sondern schon primär sind Unterschiede in der Erzführung vorhanden gewesen.

Die Zusammensetzung der Erze ist zwar qualitativ die gleiche, nicht aber quantitativ. In beiden Lagern haben wir außer den Eisensulfiden auch noch Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende und Magnetit. Daneben ganz untergeordnet auch noch ged. Wismut und Valleriit. Während aber in Bodenmais Zinkblende mengenmäßig so stark im ganzen Lager¹⁾ hervortritt, daß sich ihre wirtschaftliche Auswertung vielleicht lohnen könnte, ist sie in den Lamer Erzen das seltenste Sulfid, abgesehen von Valleriit. Kupferkies dagegen scheint in Lam relativ häufiger zu sein als in Bodenmais. Wir können uns aber hier nur un-

¹⁾ In den neuesten, 1934 ausgeführten Aufschlüssen im Ludwigstollen des Silberbergs bei Bodenmais tritt aber die Zinkblende stark zurück.

bestimmt ausdrücken, da sich nicht unterscheiden läßt, wieviel Kupferkies primär vorhanden gewesen und welche Mengen später durch die hydrothermale Zufuhr (S. 185) entstanden sind. Bleiglanz spielt in beiden Lagern mengenmäßig ungefähr die gleiche Rolle.

Wesentlicher als in der Mengenverteilung der einzelnen Erze unterscheiden sich die beiden Kieslager im Erzreichtum. In Bodenmais haben wir hauptsächlich kompakte Erzmassen bis zu einigen Metern Mächtigkeit mit nur vereinzelt dünnen Gneiszwischenschichten. In Lam dagegen besteht das Kieslager aus Schnüren und Bändern von Erz, die in wechselnder Stärke den Glimmerschiefern eingelagert sind. Ähnlich wie stellenweise in dem syngenetischen Lager von Meggen gibt es auch im Lamer Kieslager allmähliche Übergänge von Schiefer, pyritführendem Schiefer und reicherem Pyritlagen.

Diese Unterschiede im Erzreichtum zwischen dem Bodenmaiser und Lamer Kieslager sind natürlich schon in der primären Ablagerung bedingt und wirken sich auch auf die Struktur der Erze und ihr Verhalten gegenüber den einzelnen Metamorphosen aus. Denn das physikalische Verhalten einer kompakten Erzmasse gegenüber Druck- und Temperatureinflüssen ist anders als das eines Schichtpakets aus dünnen Wechsellagen von Erz und Schiefer.

Übereinstimmend für beide Lager sind folgende Beobachtungen:

In ungestörten Lagerpartien mit wenig oder keinem grünen Feldspat ist das Haupterz immer Pyrit. In Gebieten granitisch-pegmatitischer Injektionen tritt an Stelle des Pyrits der Magnetkies in den Vordergrund. In Bodenmais ist das sehr häufig, in Lam nur an einer Stelle der Fall. Alle „pseudomagmatischen“ Erscheinungen der beiden Erzlager stehen in Abhängigkeit von den nachträglich erfolgten kontaktmetamorphosierenden Einwirkungen, die mit der varistischen Granitintrusion in Verbindung stehen. Die kontaktmetamorph veränderten Erze beider Lager sind so ähnlich, daß man an Handstücken nicht erkennen kann, aus welchem der beiden Lager sie stammen.

Während die Bodenmaiser Erze hauptsächlich die nachträglichen Einwirkungen, besonders die der granitischen Kontaktmetamorphose, zeigen, gewähren die Lamer Kiese mehr einen Einblick in die prägranitischen Erscheinungen.

Bodenmais zeigt die grobblättrigen Randpartien, die großen Spinelle mit orientierten Magnetitnischungen und die ebenfalls orientierten Einlagerungen von Kupferkies in Zinkblende [9 S. 26/27], Erscheinungen, die dem normalen Lamer Erz fehlen. Dagegen finden sich im Lamer Erzlager häufiger als in Bodenmais noch Reste von Gelstrukturen in Form der wolkigen „Kupferkiesemulsionen“ in der Zinkblende (S. 189). In Bodenmais führten nämlich die Metamorphosen

zu einer Umlagerung und sogar zur Auswanderung der Kupferkies-ovoide [9 S. 27], so daß solche primäre Strukturen nur noch in den seltensten Fällen vorliegen, während sie im Lamer Kieslager durch den weit geringeren Grad der Metamorphose an manchen Orten noch erhalten geblieben sind.

Schrumpfungsrisse in Pyrit zeigen beide Lager in gleicher Weise. Die löchrigen Pyrite in Lam weisen auf primären Markasit hin, den wir in Lam nicht gefunden haben. Erstaunlicherweise ist er in Bodenmais ganz vereinzelt erhalten geblieben. Da ja nicht alle Teile des Bodenmaiser Lagers den gleichen starken Einflüssen der Metamorphose ausgesetzt waren, ist diese überaus seltene Erhaltung primärer Strukturen zwar erstaunlich, aber erklärlich, zumal die Markasitkristalle in einer mehrere Meter mächtigen, magnetkiesarmen Pyritlage gefunden wurden [S. 196 u. 9 S. 28/29]. Von Markasit abgesehen, sind aber in Lam die primären Strukturen viel häufiger.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die Kieslager von Bodenmais und Lam liegen konkordant in altersgleichen, aber verschieden stark metamorphosierten Gesteinen, den Kordieritgneisen südlich des Arberzuges und den Glimmerschiefern des künischen Gebirges. In den Erzen beider Lager sind verwandte primäre Strukturen zu beobachten. Ebenso zeigen die beiden Lager an jenen Stellen, die in gleicher Weise von granitisch-pegmatitischen Injektionen betroffen wurden, völlige Übereinstimmung in Erzführung und Struktur. Die Unterschiede zwischen den beiden Kieslagerstätten sind in der mengenmäßigen Verschiedenheit der primären Ablagerungen bedingt und stehen außerdem ebenso in Abhängigkeit von den einzelnen Metamorphosen wie die Unterschiede zwischen den Arbergneisen und den Glimmerschiefern des Künischen Gebirges.

VIII. Ergebnis.

Der Menge nach angeordnet, finden sich in der Erzlagerstätte von der Schmelz bei Lam folgende Erze:

Haupterz: Pyrit.

Untergeordnet: Magnetkies¹⁾, Kupferkies, Bleiglanz, Magnetit, Zinkblende, sekundärer Markasit.

Sehr. selten: ged. Wismut, Valleriit.

Nachträglich zugeführt: Eisenglanz, Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz, in untergeordneten Mengen.

„Kupferkiesemulsionen“, die sich in wolkg-konzentrischer Verteilung über mehrere benachbarte Zinkblendekörner erstrecken (S. 189),

¹⁾ Magnetkies tritt als Haupterz nur an einer einzigen lokal beschränkten Stelle auf (S. 186).

weisen auf die primär sedimentäre Natur der Erze hin, ebenfalls der poröse, aus Markasit entstandene Pyrit mit Schrumpfungsrissen.

Kleine Entmischungskörner von Magnetkies in Zinkblende zeigen, daß die Zinkblende isomorph beigemischt FeS enthalten hat, das sich dann durch metamorphosierende Einwirkungen als Magnetkies ausschied (S. 188).

Durch Bestimmung der Altersverhältnisse zwischen Erzen und Begleitmineralien konnte festgestellt werden, daß die eigentlichen Erze der Lamer Kieslagerstätte präkambrisches Alter besitzen.

Die wichtigsten Metamorphosen, die sich auf das Erzlager ausgewirkt haben, ließen sich zeitlich trennen und teils der präkambrischen, teils der varistischen Orogenese zuordnen. Ferner wurde mikroskopisch festgestellt, daß die hydrothermale Zufuhr von Chlorit zeitlich nach der varistischen Kontaktmetamorphose erfolgte.

Unter Berücksichtigung der Einzelergebnisse konnte eine Bildungsgeschichte der Lamer Kieslagerstätte aufgestellt werden (S. 193):

Die Lamer Erze von der Schmelz entstanden aus gemischten Sulfidgelen mit Eisensulfiden als Hauptbestandteil und zwar syngenetisch mit tonigen, stellenweise quarzreichen Sedimenten von vermutlich algonkischem Alter. Sie wurden gleichzeitig und auf gleiche Weise wie die Erzlager südlich des Arberzuges (Silberberg bei Bodenmais) gebildet (S. 175).

Im Verlaufe der präkambrischen Orogenese wurden die Tonschiefer zusammen mit den Erzlagern tektonisch erfaßt, aufgerichtet und metamorphosiert (Mesozone).

Im Gegensatz zu dem Bodenmaiser Erzlager, wo sich während der varistischen Orogenese der Granitkontakt stark metamorphosierend auswirkte (Katazone), wurde die Lamer Kieslagerstätte von dieser Metamorphose nur an einer lokal beschränkten Stelle betroffen.

Die Lamer Kieslagerstätte von der Schmelz ist also ein syngenetisch entstandenes, mehrfach metamorphosiertes Erzlager, das der Mesozone der kristallinen Schiefer angehört.

München, 12. Juni 1934.

Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Literaturverzeichnis.

1. Dessau, G., Einiges über Bodenmais. Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 66, Abt. A, 381—406, Stuttgart 1933.
 2. Ehrenberg, H., Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS_2 -Gele. Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 57, Abt. A, 1303—1320, Stuttgart 1928.
 3. Fischer, G., Die Gabbro-Amphibolithmasse von Neukirchen a. Hl. Blut und ihr Rahmen. Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 60, Abt. A, 251—362, Stuttgart 1929.
 4. Frebold, G., Versuch einer genetischen Deutung der Kieslagerstätten von Lam usw. Cbl. f. Min. usw., Abt. A, 143—150, Stuttgart 1929.
 5. Frebold, G., Über die kinetische Metamorphose der Erze. Mitt. d. Abt. f. Gesteins-, Erz-, Kohle- u. Salzuntersuchungen, H. 5, 1—44, Preuß. Geol. Landesanst., Berlin 1928.
 6. Goßner, B. und Ilg, E., Beitrag zur Mineralogie des Bayerischen Waldes und zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Reihe Almandin-Spessartin und von Cordierit. Cbl. f. Min. usw. 1932, Abt. A, 1—12.
 7. Goßner, B. und Reindl, E., Über die chemische Zusammensetzung von Cordierit und Pollucit. Cbl. f. Min. usw. 1932, Abt. A, 330—336.
 8. Gümbel, C. W. Geognostische Beschreibung des ostbayerischen Grenzgebirges, Gotha 1868.
 9. Hegemann Fr. und Maucher, A., Die Bildungsgeschichte der Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Abh. d. Geol. Landesuntersuchung am Bayer. Oberbergamt, H. 11, 1—36, München 1933.
 10. Mieleitner, K., Die Kieslagerstätte bei Lam im Bayer. Wald. Geognost. Jahresh. 33, 33—46, München 1920.
 11. Ramdohr, P., Beobachtungen an opaken Erzen, Arch. f. Lagerstättenforsch., H. 35, 1—30, Berlin 1924.
 12. —, Über den Mineralbestand und die Strukturen der Erze des Rammelsberges. Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 57, Abt. A, 1013—1068, Stuttgart 1928.
 13. Schneiderhöhn, H. und Ramdohr, P., Lehrbuch der Erzmikroskopie, Bd. II, Berlin 1931.
 14. —, Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-, Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. Chemie d. Erde 5, 385—395, Jena 1930.
 15. Weinschenk, E., Die Kiesellagerstätte im Silberberg bei Bodenmais, Abh. d. Bayer. Akad. d. Wiss. II. Cl. 21, II. Abt., München 1901.
 16. —, Bodenmais-Passau, Petrographische Exkursionen im Bayer. Wald, München 1914.
 17. Wurm, A., Das Fichtelgebirger Algonkium und seine Beziehungen zum Algonkium Mitteleuropas. Abh. d. Geol. Landesuntersuchung am Bayer. Oberbergamt, 6, München 1932.
-

Über einige Bodenprofile und deren zugehörige Waldvegetation aus der Umgebung von Montpellier.

Von E. Blanck, J. Braun-Blanquet und W. Heukeshoven¹⁾.

Mit 3 Abbildungen im Text.

Obgleich sich der zweitgenannte Verfasser seit langen Jahren mit Vegetations- und morphologischen Bodenstudien in Südfrankreich beschäftigt, hatte er bisher keine Möglichkeit, eingehendere bodenkundlich-chemische Untersuchungen durchzuführen. Dem Entgegenkommen des erstgenannten Verfassers ist jedoch die nunmehr erfolgte Durchführung nachfolgender Untersuchungen zu verdanken.

Die Arbeitsteilung geschah in der Weise, daß der zweitgenannte Autor die Feldarbeit und Probeentnahme sowie die physikalischen Untersuchungen und pH -Bestimmungen am gewachsenen Boden, die beiden anderen Autoren die chemischen Analysen, die Hygroskopizitätsbestimmungen und die chemisch-bodenkundliche Auswertung auf sich nahmen, während die Zusammenfassung der Ergebnisse wieder dem zweitgenannten Autor zufiel.

1. Lage des Profils, Klima und Vegetationsverhältnisse am Standort.

Zur Untersuchung gelangten drei Profile aus dem Roterdegebiet des Languedoc.

Profil 1 von der Colombière liegt 2 km nördlich von Montpellier, unweit der meteorologischen Station.

Der Aufschluß liegt in einem Steinbruch, der von einem mehr als 100jährigen als Niederwald genutzten Steineichenwald gekrönt ist. Die Umrahmung des Steinbruchs hat seit der Entwaldung zweifellos immer Eichenbuschwald getragen, der untersuchte Boden ist mithin ein Waldboden. Immerhin kann seine Struktur durch den weit zurückreichenden Niederwaldbetrieb gewisse, wennschon unbedeutende Veränderungen erlitten haben.

Ähnlich verhält es sich mit dem Profil La Banquière. Auch hier handelt es sich um einen Niederwaldboden, der durch eine Kiesgrube

¹⁾ Gemeinsame Arbeit aus dem Agrikulturchemischen und bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen und der Station Internationale de Geobotanique Méditerranéenne et Alpine in Montpellier.

angeschnitten ist. La Banquière liegt 3 km südöstlich der Stadt Montpellier auf diluvialen Terrassenschotter. Nach Blayac¹⁾ handelt es sich um Rhoneschotter, die der Ribvergletscherung entsprechen.

Der Niederwald scheint hier durch Schlag und wahrscheinlich auch durch Brand mehr in Mitleidenschaft gezogen worden zu sein und seine floristische Zusammensetzung ist weniger denn an der Colombière der gutentwickelten Assoziation angeglichen.

Den besten Waldbestand, der den menschlichen Einfluß nur wenig zu spüren bekommen hat, trägt der Boden des Profils Château Bek. Das Profil liegt wenig südlich von Vauvert, etwa 30 km Ost-Nordost von Montpellier, am Rande eines kleinen Bachtälchens. Der aufgeschlossene Untergrund ist verfestigter, kalkreicher Pliozänsand marinen Ursprungs. Darüber liegt eine mehr oder weniger mächtige Schicht des sandig-kiesigen, kalkfreien Diluvialschotters der Rhone.

Profil 1 entspricht dem normalen Roterdeprofil, wie es im Gebiet allenthalben auf kalkreicher, durchlässiger Unterlage zu finden ist. Die Profile 2 und 3 bilden Ausnahmen und wurden bisher nur auf den Diluvialschotterterrassen, die gänzlich entkalkt sind, angetroffen. Es handelte sich namentlich darum, festzustellen, ob die auf diesen Schottern gewachsenen Böden noch unter den Begriff Roterde fallen oder nicht.

Die untersuchten Profile des Grüneichenwaldes (*Quercetum ilicis galloprovincialis*) liegen zwar noch in der immergrünen Region der Mittelmeervegetation, doch verläuft die Nordgrenze dieser Region nur etwa 40—50 km nördlicher am Südfuß der Sevennen.

Das Wärmeklima von Montpellier (43° 36' n. Br.) weist starke Extreme auf. (Absolutes Maximum 42,9°, Minimum —16,1°.) Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 14,5° C.

Die Niederschläge sind ziemlich beträchtlich (754 mm jährlich), doch ist ihre Verteilung sehr ungleich. Herbst und Frühjahr sind die Hauptregenperioden. Im Juli, zur Trockenzeit, beträgt die mittlere monatliche Regenmenge nur 27 mm. Der Regen fällt meist in heftigen Güssen, die bei der geringsten Bodenneigung die Oberkrume abschwemmen, wenn nicht eine dichte Baum- oder Strauchdecke die Abschwemmung verhindert. Die Luftfeuchtigkeit ist besonders im Hochsommer gering, sie beträgt im Juni 57 %, Juli 54 %, August 58 % (Jahresmittel 66,7 %). Die größte Trockenheit fällt mit der höchsten Wärme zusammen und erzeugt auf diese Weise die mannigfaltigen äußeren Trockenheitsanpassungen der Vegetation (dichte Behaarung, Kleinblättrigkeit, Ausbildung immergrüner Lederblätter usw.).

¹⁾ Blayac, J., Note prélim. Sur quelques nouvelles observations relatives au quaternaire du Bas-Longuedoc. Ass. F. A. de Sc. Montpellier 1922.

Von diesem Allgemeinklima ist das Mikroklima im Innern des Grüneichenwaldes natürlich erheblich verschieden. Es ist, wie die Messungen von Bharucha und Braun-Blanquet zeigen, wesentlich humider. Die Verdunstung der Krautschicht im Grüneichenwald beträgt kaum ein Fünftel der Verdunstung im Freien. Diesem Umstand und der reichlichen Zufuhr von Laubstreu, die schwach sauer reagiert, ist auch die Versäuerungstendenz der obersten Bodenschicht zuzuschreiben. Die Karbonate werden bis in große Tiefen ausgelaugt. Während im Freien bei der starken Verdunstung ein aufsteigender Wasserstrom im Boden, namentlich bei den Salzböden, leicht nachgewiesen werden kann, ist der Wasserstrom im Grüneichenwald abwärts gerichtet.

Die humiden Verhältnisse im Innern des Grüneichenwaldes spiegeln sich in der Zusammensetzung der Bodenvegetation wieder. Besonders typisch erscheint der Wald von Château Bek, den wir hier als Beispiel anführen wollen.

Er liegt 50 m ü. M. an sehr schwach (2°) geneigtem NW-Hang. Das Alter der Bäume beträgt etwa 100 Jahre, die Höhe 10 m; Kronenschluß 90%. Auf einer Fläche von etwa 200 m² finden sich beisammen:

Baumschicht:

5.5 <i>Quercus ilex</i>	† <i>Phillyrea media</i>
† <i>Quercus pubescens</i>	
† <i>Arbutus unedo</i>	

Lianen:

† <i>Lonicera implexa</i>	2.2 <i>Hedera helix</i>
† <i>Asparagus acutifolius</i>	† <i>Rubus ulmifolius</i>
† <i>Clematis flammula</i>	
1.1 <i>Rubia peregrina</i>	

Strauchschicht:

3.3 <i>Ruscus aculeatus</i>	† <i>Crataegus monogyna</i>
3.2 <i>Viburnum tinus</i>	† <i>Erica scoparia</i>
† <i>Rhamnus alaternus</i>	
† <i>Quercus coccifera</i>	

Krautschicht:

1.2 <i>Carex distachya</i>	† <i>Hieracium praecox</i>
† <i>Stachys officinalis</i>	† <i>Carex Halleriana</i>
† <i>Asplenium adiantum nigrum</i>	† <i>Brachypodium ramosum</i>
† <i>Luzula Forsteri</i>	† <i>Silene italica</i>
† <i>Teucrium chamaedrys</i>	† <i>Arum italicum</i>

Moose ziemlich reichlich.

<i>Brachythecium rutabulum</i>	<i>Drepanium cupressiforme</i>
<i>Scleropodium purum</i>	

Die floristische Zusammensetzung des Bestandes entspricht einem gut entwickelten *Quercetum ilicis galloprovincialis* und zwar seiner

moosreichen Fazies, die auf günstige Feuchtigkeitsverhältnisse der obersten Bodenschicht hindeutet.

Ihr ähnlich ist die Zusammensetzung des Bestandes an der Colombière; hier handelt es sich indessen nicht um die moosreiche Fazies, sondern um die normale Entwicklung der Assoziation bei mittleren Feuchtigkeitsverhältnissen. Die Lianen sind reichlich vorhanden. Zu den oben erwähnten treten noch *Smilax aspera* (reichlich), *Rosa sempervivens*, *Osyris alba*. Wir haben es hier mit der typischen Fazies zu tun.

Von den beiden Beständen unterscheidet sich der Buschwald von La Banquière durch schwache Lianenentwicklung und durch das Fehlen der typischen Strauchschicht. Auch die Kraut- und Mooschicht ist schlecht entwickelt, der Bestand ist lückicht, seine ganze Zusammensetzung deutet auf starken menschlichen Einfluß hin. Wir haben hier ein stark degeneriertes Stadium des *Quercetum ilicis galloprovincialis* in seiner Fazies mit *Quercus pubescens* vor uns. Als am oberen Rand der 40 m-Terrasse gelegen, ist hier auch Abschwemmung und Drainage möglich. Die Profilentnahme erfolgte gerade hier, um ein Beispiel für die Art der Bodenbildung unter lokal ungünstigen Verhältnissen zu gewinnen.

Die Bodenproben wurden im Frühjahr entnommen. Ihr p_H -Wert, ihr Karbonatgehalt und, soweit es möglich war, auch ihr Luft- und Wassergehalt nebst Wasserfassungsvermögen, sowie Dispersität wurden sofort bestimmt und die Proben zur chemischen Analyse eingesandt.

2. Die physikalisch-bodenkundliche Untersuchung.

Zylinderproben zur Untersuchung von Luft- und Wasserkapazität konnten nur aus den Profilen der Colombière und von Château Bek entnommen werden; bei La Banquière war der Boden zu steinig. Sie wurden nach der Siegrist-Methode untersucht. Es ergaben sich für die beiden untersuchten Profile ähnliche Verhältnisse.

Luft- und Wasserkapazität.

	Luftkapazität %	Wasserkapazität %	Feste Bestandteile %
A. Profil Colombière.			
A ₁ (2—10 cm) . .	24,4	41,9	33,7
B ₁ (100 cm) . .	7,2	45,2	47,6
B ₂ (400 cm) . .	3,4	38,3	58,3
B. Profil Château Bek.			
A ₁ (1—8 cm) . .	19,8	49,9	30,3
A ₂ (25 cm) . . .	9,0	41,6	49,4
B (140 cm) . . .	5,0	45,0	50,0

In beiden Profilen ist die mit der Tiefe stark abnehmende Luftkapazität und die zunehmende Dichte des Bodens deutlich erkennbar; die tonigen Bestandteile des Bodens sind in die Tiefe verlagert.

Durch die mechanische Analyse des Profils von der Colombière wird diese Verlagerung der kolloiden Bodenteilchen nach der Tiefe bestätigt.

Mechanische Analyse des Profils von der Colombière
(nach Kopecky).

	über 20 mm %	20—2 mm %	2—0,2 mm %	0,2—0,02 mm %	weniger als 0,02 mm %
A ₁ (5 cm) . .	6,5	3,5	25,7	33,1	31,2
B ₁ (100 cm) .	2,2	0,0	20,0	44,4	33,4
B ₂ (400 cm) .	0,0	0,1	3,4	40,6	51,4

Die mechanische Analyse weiterer, derartiger Profile ergab ähnliche Resultate.

Ganz wesentlich verschiedene Verhältnisse zeigt dagegen das Profil von La Banquière. Die Diluvialschotter sind reich an groben Bestandteilen. Nur der humusreiche A₁-Horizont enthält wenig grobes Material.

Profil von La Banquière.

	Grobkies (über 20 mm) %	Feinkies (20—2 mm) %	Feinere Bestandteile %
A ₁ (2—8 cm) . . .	0	3	97
A ₂ (25 cm)	42	23,8	34,2
B (140 cm)	33,5	44,5	22,0

In diesem Profil nehmen die feineren Bodenteilchen nach unten zu ab.

Der prozentuale Anteil der verschiedenen Korngrößen an der Zusammensetzung der feineren Bestandteile (unter 2 mm Durchmesser) ist folgender:

	2—0,2 mm %	0,2—0,02 mm %	weniger als 0,02 mm %
A ₁ (2—8 cm) . . .	29,2	49,0	24,0
A ₂ (25 cm)	21,8	43	35,2
B (140 cm)	28,6	39,6	31,8

Gegenüber in A₁ sind in den unteren Schichten zwar die tonigen Bestandteile etwas reichlicher vertreten, jedoch im Vergleich zu den

Böden typischer Profile des *Quercetum ilicis* ist ihr Anteil sehr gering, und schon aus dieser abweichenden physikalischen Zusammensetzung des Bodens können gewisse Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Horizonte und auch Unterschiede in der Vegetationsdecke erklärt werden.

Die Karbonate sind auch auf Kalkunterlage fast vollständig ausgewaschen, was auf reichliche Befeuchtung des Bodens bei schwacher Verdunstung hindeutet. Die Profile von La Banquière und Château Bek (bis zum Ca-Horizont) sind karbonatfrei. Das Profil von der Colombière ergibt:

	A ₀	A ₁	B ₁	B ₂	gelbe Erde (B ₃)
CaCO ₃ . . .	0%	0,08%	0,12%	0,06%	0,12%

Trotz dieser starken Auswaschung der Karbonate reagiert der Boden auch auf den Silikatschottern nur schwach sauer:

Profil Colombière.

	A ₀	A ₁	B ₁	B ₂	gelbe Erde
PH	6,50	7,43	7,70	7,70	7,96

Profil La Banquière.

	A ₀	A ₁	A ₂	B
PH	7,84	7,26	6,86	6,50

Während im Profil auf dem Jurakalk an der Colombière die Basizität mit der Tiefe zunimmt, ist im Profil auf Silikatschotter das Gegenteil der Fall. Nach den Untersuchungen von Venema¹⁾ und den unseren kann dieses Verhältnis als für die Silikatböden des Gebietes allgemeingültig betrachtet werden. Da aber in einen wie im anderen Fall die Karbonate ausgelaugt sind, so bleibt diese p_H-Veränderung ohne nennenswerten Einfluß auf die floristische Zusammensetzung des *Quercetum ilicis*, sie besteht in beiden Fällen aus kalkfliehenden und indifferenten Arten.

3. Die chemisch-bodenkundliche Untersuchung.

Es wurden nur die Gesamtanalysen der Einzelproben ausgeführt und in Ergänzung zu diesen die Hygroskopizitätswerte nach Rodewald-Mitscherlich sowie die Menge des Tons und der Schluff-

¹⁾ Venema, H. J., Recherches sur le p_H de la litière de quelques Plantes sclérophylles et de quelques Profils du sol rouge méditerranéen. Comm. Stat. Intern. de Géobot. Méd. et Alp. 28, Med. Landbouwhoogesch. 37, 2, 1933.

anteile der Bodenproben nach der Methode Köttgen bestimmt, und zwar wurde stets der Feinboden unter 2 mm Korngröße herangezogen.

Profil Nr. 1. Carrière de la Colombière bei Montpellier,
Dep. Hérault.

Lage des Fundortes 80 m ü. d. M. auf dem Jurakalkplateau unter Buschwald von *Quercus ilex* bei einer Neigung des Bodens von 5° n. S. Der Jurakalk enthält viele ausgewaschene Taschen, die bis in eine Tiefe von 40 m reichen und mit Roterde angefüllt sind. Der Steinbruchaufschluß besitzt eine Mächtigkeit von 10 m.

Normales Profil.

Zu oberst: Angehäufte, schwach zersetzte Streumasse von *Quercus ilex*, d. h. Rohhumusschicht, die dem unterlagernden Boden fest anliegt, 2—3 cm mächtig A₀

Dann folgend: Dunkelbraun gefärbter, an Humus ziemlich reicher, grobkrümeliger, mit zahlreichen eckigen Kalksteinbruchstücken durchsetzter Boden. Er ist reich durchwurzelt und enthält eine reiche Bodenfauna. Seine Mächtigkeit beträgt 10—20 cm A₁

Spaltenausfüllung im Jurakalk, feine, rotbraun gefärbte, krümelige und humusarme Erde, vermischt mit zahlreichen Kalkgesteinsbrocken und durchzogen von zahlreichen großen Wurzeln von Sträuchern, mit Regenwürmern, 50—100 cm B

Tiefere Spaltenausfüllung: intensiv ziegelrotbraun gefärbte, tonige Feinerde ohne Gesteinsbruchstücke, welche die Felshohlräume ausfüllt. Die Erde ist sehr kompakt, plastisch und trocknet an der Luft zu steinharten Klumpen aus. Im frischen Zustande ist sie bröckelig, von eckigem Bruch und an den Bruchstellen mit schwärzlichen Flecken und Streifen, die vermutlich von Manganausscheidungen herrühren, überzogen. Nur noch wenige, lange Baumwurzeln von *Quercus ilex* sind vorhanden. Mächtigkeit 2—8 m B₁

Das Profil wird durch die Zeichnung der Abb. 1 gekennzeichnet.

Aus der tieferen Spaltenausfüllung standen folgende drei Proben zur Untersuchung zur Verfügung:

1. Gelbbraun, etwas nach rot gefärbte, mit Kalkbruchstücken vermischte Erde. Die Probe stammt aus 2 m Tiefe B₂

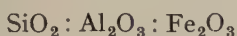
2. Desgleichen rotbraun gefärbte, im trockenen Zustande kompakte, sonst krümelige Erde, entnommen aus 6 m Tiefe B₄

3. An einer anscheinend durch abfließendes Regenwasser stärker durchfeuchteten Stelle in 5 m Tiefe wurde ferner eine Probe andersfarbiger, intensiv gelbbrauner toniger Feinerde entnommen B₃

Grundgestein: Jurakalk C

(Die Roterdeproben sind gemeinsam mit B, aber zum Unterschied mit dem Index 1, 2, 3, 4 bezeichnet.)

Die Rohhumusschicht A_0 wurde nicht untersucht, wohl aber der darunter liegende dunkelbraune, humusreiche Boden und die Spaltenausfüllungsmassen sowie das Grundgestein. Letzteres ist ein verhältnismäßig reiner, grauweiß gefärbter Kalk, der keine Magnesia führt, wohl aber relativ reich an Eisenbeimengungen ist, aber trotzdem nicht allein die Veranlassung zur Entstehung der Spaltenausfüllungsroterde nach der Lösungstheorie geben kann, da sein „unlöslicher Rückstand“ ein wesentlich anderes Verhältnis von



aufweist als die Roterde und selbst durch weitere Zerlegung dieser Silikatanteile bei der Verwitterung kein der Roterde ähnliches Produkt daraus hervorgehen dürfte, worauf an dieser Stelle aber nicht eingegangen werden soll.

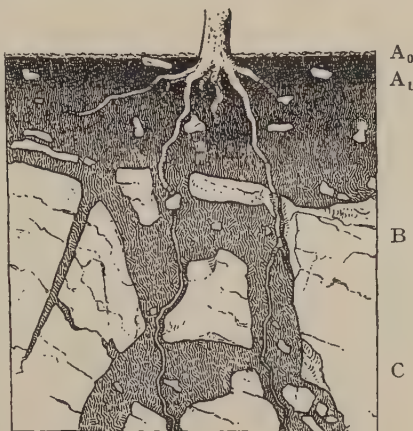


Abb. I.

Die Analyse¹⁾ des Jurakalkes stellt sich folgendermaßen:

CaCO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
98,86	0,08	0,25	0,46	0,71	—	0,06	0,04	0,16	100,62

Die Bauschanalysen der Bodenproben fielen wie folgt aus:

	A_1	B_1	B_2	B_3	B_4
	%	%	%	%	%
SiO_2	54,70	60,39	55,36	54,07	61,97
TiO_2	1,08	1,02	0,82	0,84	0,92
Al_2O_3	13,00	15,35	19,14	20,64	16,45
Fe_2O_3	5,30	5,95	7,09	7,27	6,44
Mn_3O_4	0,36	0,43	0,28	0,15	0,28
CaO	2,44	1,38	2,12	2,76	1,06
MgO	1,09	1,74	1,39	1,05	1,17
K_2O	1,60	1,51	1,17	1,25	1,87
Na_2O	0,80	0,68	0,41	0,41	0,66
P_2O_5	0,10	0,07	Sp.	0,19	0,37
CO_2	1,53	0,74	1,29	1,01	0,75
Org. Substanz . .	6,99	2,64	1,22	0,31	0,41
Hydr. H_2O . . .	7,93	5,95	6,06	7,97	6,59
Feuchtigkeit . . .	3,38	2,65	3,86	2,78	1,93
Summe	100,30	100,50	100,21	100,70	100,87

¹⁾ Sämtliche Analysenbefunde geben den Mittelwert aus zwei sehr gut übereinstimmenden Einzelanalysen wieder.

Aus diesen Befunden geht deutlich hervor, daß der Gehalt an organischer Substanz mit zunehmender Tiefe abnimmt, demgegenüber Tonerde mit Eisenoxyd einschließlich Phosphorsäure eine z. T. nicht unbeträchtliche Vermehrung erfahren und die Alkalien eine Einbuße erlitten haben, während die Veränderungen im Gehalt der Kieselsäure und der Erdalkalien nicht allzu stark ins Gewicht fallen dürften, wenngleich für erstere mit der Tiefe zu die Tendenz einer Verminderung besteht. Jedoch alle diese Feststellungen beziehen sich nur auf die Proben A₁ bis B₃, denn B₄ macht insofern eine Ausnahme, als sich diese Probe in ihrer Zusammensetzung nicht nur B₁ außerordentlich nähert, sondern auch demzufolge den entgegengesetzt verlaufenden Vorgang der Aufbereitung zeigt. Da jedoch alle vier Proben, B₁ bis B₄, Ausfüllungsmassen ein und derselben Spaltenbildung darstellen, so liegt auf Grund des Ausfalls der Analyseergebnisse die Annahme nahe, daß sich sekundäre Prozesse innerhalb der Spaltenausfüllungsmasse geltend gemacht haben, und zwar im Sinne dessen, daß B₁ und B₄ als die ursprünglich gebildete Spaltenausfüllungsmasse anzusehen sind.

Um jedoch die mehr oder weniger zufälligen Verunreinigungen mit kohlensaurem Kalk, organischer Substanz und Feuchtigkeit, die den natürlichen Proben anhaften, auszuschalten, ist nachstehende Umrechnung auf wasser-, organische Substanz- und karbonatfreie Substanz durchgeführt und der besseren Einsicht halber auch noch die weitere Umrechnung dieser Werte auf Molekulargewichtsprozentzahlen vorgenommen worden.

Zusammensetzung der von Wasser, organischer Substanz und Karbonat befreiten Bodenproben.

	A ₁ %	B ₁ %	B ₂ %	B ₃ %	B ₄ %
SiO ₂	63,28	64,57	60,04	56,69	64,00
TiO ₂	1,25	1,09	0,89	0,88	0,95
Al ₂ O ₃	15,04	16,41	20,76	21,64	16,99
Fe ₂ O ₃	6,13	6,35	7,69	7,62	6,65
Mn ₃ O ₄	0,42	0,46	0,30	0,16	0,29
CaO	0,57	0,47	0,52	1,60	0,11
MgO	1,26	1,86	1,51	1,10	1,21
K ₂ O	1,85	1,61	1,27	1,31	1,93
Na ₂ O	0,92	0,73	0,44	0,43	0,68
P ₂ O ₅	0,12	0,07	Sp.	0,20	0,38
Hydr. H ₂ O . . .	9,17	6,36	6,57	8,36	6,81
Summe	100,01	99,98	99,99	99,99	100,00

Wie die Zahlenwerte dieser beiden Umrechnungstabellen dartun, werden die schon aus den ursprünglichen Analysenergebnissen ge-

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	A ₁ %	B ₁ %	B ₂ %	B ₃ %	B ₄ %
SiO ₂	57,18	62,20	58,96	53,71	61,56
TiO ₂	0,85	0,79	0,65	0,63	0,69
Al ₂ O ₃	8,00	9,30	11,99	12,06	9,61
Fe ₂ O ₃	2,08	2,30	2,83	2,71	2,40
Mn ₃ O ₄	0,10	0,12	0,08	0,04	0,08
CaO	0,55	0,49	0,55	1,63	0,12
MgO	1,71	2,69	2,22	1,56	1,74
K ₂ O	1,07	0,99	0,80	0,79	1,18
Na ₂ O	0,80	0,68	0,42	0,39	0,63
P ₂ O ₅	0,04	0,03	Sp.	0,08	0,16
Hydr. H ₂ O . . .	27,61	20,42	21,50	26,40	21,83
	99,99	100,01	100,00	100,00	100,00

zogenen Schlußfolgerungen durch sie kaum geändert, denn alle drei Analysentabellen stehen in guter Übereinstimmung miteinander. Nur geht aus den beiden letzten Übersichtstabellen noch deutlicher hervor, daß die Zunahme des Eisens nicht sehr hoch zu veranschlagen ist, ebenso auch nicht die Veränderung im Gehalt an Kieselsäure usw.

Stellen wir uns auf den Standpunkt, daß die aus der Humusschicht A₀ stammenden Lösungen die Träger und Zuführer der Sesquioxide zu den unterlagernden Bodenstufen gewesen sind, so dürfte diese Quelle nicht sehr reichlich geflossen sein, erst in späterer Zeit haben sich diese Einflüsse, wie die Proben B₂ und B₃ dartun, etwas verstärkend geltend gemacht. Hiermit stehen auch die gefundenen Hygroskopizitätswerte in guter Übereinstimmung, denn es wurden gefunden für:

A ₁	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
12,65	11,18	13,38	10,76	9,38

Dieser Wert ist natürlich durch die Anwesenheit der organischen Substanz stark in Mitleidenschaft gezogen worden, so daß er für A₁ und auch für B₁ stark gegenüber B₂ bis B₄ erhöht erscheint, wenn man den Gehalt der organischen Substanz und der Sesquioxide allein für seinen Ausfall als maßgebend in Anspruch nimmt¹⁾, wie solches durch nachstehende Übersicht zum Ausdruck gelangt:

	A ₁ %	B ₁ %	B ₂ %	B ₃ %	B ₄ %
Organ. Substanz	6,99	2,64	1,22	0,31	0,41
Al ₂ O ₃	13,00	15,35	19,14	20,64	16,45
Fe ₂ O ₃	5,30	5,95	7,09	7,27	6,44

¹⁾ Vgl. F. Giesecke, Chemie der Erde 3, 98, Jena 1928.

Nun müssen allerdings vermutlich innerhalb der Roterdehorizonte nachträglich zur Wirkung gelangte Auswaschungsvorgänge stattgefunden haben, worauf nicht nur die Gelbbraunfärbung des Horizontes B_3 hinweist, sondern wofür auch der Ausfall der mechanischen Analyse, nämlich der Gehalt an „Ton“ und „Schluff“ spricht, denn während der Gehalt dieser feinsten Teile von B_1 bis B_3 mit der Tiefe zu erheblich zunimmt, wie die diesbezüglichen Werte 41,05 für B_1 , 46,35 für B_2 und 57,45 für B_3 dartun, fällt er in B_4 auf 32,50, und es erweisen sich die dementsprechenden Tonwerte zu 13,75; 11,95, 0,30 und 6,60 %, dagegen die Schluffanteile zu 27,30; 34,40; 57,15 und 25,90 %, welches Verhalten wohl kaum eine andere Deutung finden kann.

Jedenfalls liegt aber im vorliegenden Profil eine für das südliche Frankreich typische Terra rossa-Bildung auf Jurakalkgestein vor, sie ähnelt in ihrer Zusammensetzung den bisher aus diesem Gebiet bekannt gewordenen Vorkommnissen, erweist sich aber in ihrem Gehalt an Al_2O_3 z. T. als etwas höher, an Fe_2O_3 aber als erheblich geringer¹⁾.

Profil Nr. 2. Château de Bek bei Vauvert, Dep. Gard.

Lage des Fundortes 50 m ü. d. M. Unterlage pliozäne Sande von Montpellier mit Überlagerung von Diluvialschottern der Rhone. Der Sand ist sehr kalkreich, die Schotter kalkfrei und quarzitisch. Die Vegetation wird von schönem Quercus-ilex-Wald mit wenig Quercus pubescens (Quercetum ilicis galloprovincialis (moosreiche Fazies) gebildet. Der Aufschluß liegt am Waldweg, Nordexposition. Der gewachsene Boden steht an sehr schwach geneigtem Hang an.

Zu oberst: plattig gelagerte Laubstreu von Quercus ilex, in Zersetzung begriffen, 1—2 m mächtig A_0

Darunter folgend: ziemlich humusreiche, etwas sandige, grauschwarz gefärbte Erde mit sehr vielen, aber sehr kleinen Quarz- und Wurzelresten vermengt, jedoch keine Steine führend, 15—20 cm mächtig A_1

Feine, sandige, gelbe Erde, mit vielen kleinen weißen Quarzsteinchen und einigen groben Kieseln nebst zahlreichen Wurzeln. Sie geht unmerklich in die darunter liegende Schicht über; ca. 40 cm mächtig A_2

Feine, plastische, kompakte, intensiv rotbraun gefärbte Erde mit nur noch wenigem Kieselmaterial und verhältnismäßig geringer Anteilnahme grober Wurzelreste. In der gelben Übergangszone zu A_2 erscheint dieser Horizont dunkel gefleckt, 50—70 cm mächtig B

¹⁾ Vgl. E. Blanck in Blancks Handbuch der Bodenlehre III, 233, Berlin 1930.
— Ferner Journ. f. Landw. 60, 59, 1912.

Gelber sandig-mergeliger, gut abgegrenzter Kalkhorizont, mit weißlichen Flecken und nußförmigen Konkretionen aus Kalk, 20 cm mächtig (Karbonathorizont). Er liegt dem Gestein C direkt auf und ist nur von wenigen großen Baumwurzeln durch-

Ca

zogen. Anstehender, pliozäner Kalksand von Montpellier von hellgelber Farbe, ohne Wurzelreste und Reste von tierischen Organismen

C

Auch hier gelangte der oberste, d. h. Rohhumushorizont, nicht zur Untersuchung, zumal er auch, wie bei allen Profilen, nicht mit eingesandt worden war. A₁ wurde

infolge seines starken Humusgehaltes von 18,01% verascht und mit verdünnter Salzsäure behandelt, worauf der Rest, wie bei der Bauschanalyse üblich, aufgeschlossen wurde. Selbstverständlicherweise kann eine derartig ausgeführte Analyse nicht die wahre, sondern nur annähernd die Zusammensetzung der Mineralanteile der Bodenschicht A₁ wiedergeben. Immerhin lassen sich dennoch bestimmte Schlüsse hinsichtlich der Beziehungen, die zwischen den Mineralanteilen der oberen und unteren Bodenhorizonte bestehen, ziehen, wenn auch zugegeben werden muß, daß durch die Veraschung solche Mineral-

anteile mit in die Probe gelangen, die eigentlich nicht, nämlich als der organischen Substanz entstammend, hinzugehören und andererseits auch durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure gewisse Anteile der Mineralsubstanz wieder entfernt werden.

Die Bauschanalysen ergaben nachstehend wiedergegebenes Resultat, wobei zu bemerken ist, daß Mangan zwar in allen Proben, jedoch nur in Spuren, nachgewiesen werden konnte (s. S. 212).

Auch hier nimmt im Profil von oben nach unten der Gehalt an organischer Substanz beträchtlich ab, aber selbst im pliozänen Kalksand sind noch 0,33% davon vorhanden, was doch wohl zu erkennen gibt, daß noch Humus enthaltende Lösungen bis in das lockere Grundgestein vorgedrungen sind. Der Kalk ist in A₁, A₂ und B sehr gering

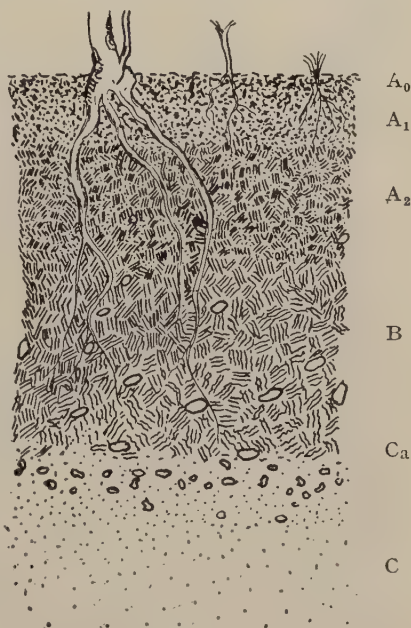


Abb. 2.

	A ₁ %	A ₂ %	B %	Ca %	C %
SiO ₂	88,73	87,68	68,17	39,55	40,65
TiO ₂	0,39	0,37	0,45	0,35	0,24
Al ₂ O ₃	4,89	4,40	12,44	7,40	5,16
Fe ₂ O ₃	1,30	1,31	5,86	4,15	1,56
CaO	1,61	0,90	0,37	25,62	28,27
MgO	0,85	1,50	1,55	1,86	0,93
K ₂ O	1,60	1,43	1,22	1,37	1,27
Na ₂ O	0,31	0,61	1,14	1,04	1,18
P ₂ O ₅	Sp.	—	1,04	0,73	0,42
CO ₂	0,43	0,34	0,42	17,31	19,90
Organ. Substanz	0,07	0,63	0,78	0,59	0,33
Hydr. H ₂ O . . .	0,38	1,04	3,56	0,10	0,12
Feuchtigkeit . .	0,12	0,36	3,71	0,75	0,72
Summe	100,68	100,57	100,71	100,82	100,75

und schwillt in Ca plötzlich an, wie solches bei einem Kalkgesteinsverwitterungsprofil nicht anders zu erwarten ist. Der Hydratwassergehalt erreicht im B-Horizont seine größte Höhe. Die Gleichartigkeit in der Zusammensetzung des Veraschungsrückstandes des Horizontes A₁ mit der Gesamtzusammensetzung von A₂ fällt unmittelbar in die Augen, so daß die genetischen Beziehungen der Horizonte A₀ bis A₂ ohne weiteres erkennbar sind. Gleiches steht in Hinsicht auf den Karbonathorizont Ca und das Grundgestein C fest, denn ersterer erweist sich als unmittelbares Verwitterungsprodukt des letzteren, während sich der Horizont B als ein Illuvialhorizont einschaltet und darstellt. Die Lagerungsverhältnisse an Ort und Stelle machen es wahrscheinlich, daß der Ca-Horizont eine fossile, frühdiluviale Bildung ist.

Rechnet man auch hier die gefundenen Analysenergebnisse auf die von Wasser, von organischer Substanz und von karbonatischen Anteilen befreite Substanz um und berechnet aus diesen Werten die Molekulargewichtsprozentzahlen, wie solches in folgenden Übersichten (s. S. 213 u. 214) geschehen ist, so vermitteln diese Werte eine noch nähere Einsicht in die zum Zustandekommen des Bodenprofils stattgefundenen Umwandlungsprozesse des nichtkarbonatischen Mineralanteils.

Geht man zunächst von dem pliozänen Kalksand als Untergrundgestein aus, so ergibt sich durch vorstehende Analysenbefunde, daß er einen nicht ganz unerheblichen Gehalt an silikatisch gebundenem Kalk enthält. Dieser ist im Gegensatz zum weit größeren CaCO₃-Anteil des Gesteins beim Übergang von C in Ca nur wenig in Mitleidenschaft gezogen worden und hat sich daher, wenn auch nur geringfügig, so doch angereichert. In erhöhterem Maße gilt dieses auch vom Magnesiumsilikatanteil, und auch die Phosphorsäure ist

Zusammensetzung der von Wasser, organischer Substanz und Karbonat befreiten Substanz.

	A ₂ %	B %	Ca %	C %
SiO ₂	88,75	71,53	65,76	74,63
TiO ₂	0,37	0,47	0,57	0,46
Al ₂ O ₃	4,45	13,05	12,30	9,47
Fe ₂ O ₃	1,33	6,15	6,90	2,86
CaO	0,47	—	5,97	5,40
MgO	1,52	1,51	3,09	1,71
K ₂ O	1,45	1,28	2,28	2,33
Na ₂ O	0,61	1,20	1,73	2,16
P ₂ O ₅	—	1,09	1,22	0,77
Hydr. H ₂ O	1,05	3,73	0,17	0,22
Summe	100,00	100,01	99,99	100,01

gleichfalls etwas vermehrt worden, während die gleichfalls silikatisch gebundenen Alkalien eine nur geringe Veränderung erfahren haben, so daß die Verwitterungseinflüsse wohl nicht allzu groß zu veranschlagen sind. Trotzdem haben sich die Sesquioxyde des pliozänen Kalksand, insbesondere Fe₂O₃, im Verwitterungshorizont Ca beträchtlich vermehrt, was nicht allein auf einen Lösungsvorgang des kohlensauren Kalkes zurückgeführt werden kann, denn der Gehalt an CaCO₃ ist beim Übergang von C in Ca nur von 45,23 % auf 39,34 % gesunken, während der Eisengehalt von C in Ca weit über das Doppelte gestiegen ist. Eine alleinige, relative Anreicherung der Sesquioxyde, insbesondere des Eisens, liegt also nicht vor, sondern sie ist einem anderen Umstande zuzuschreiben. Dagegen dürfte die Verminderung des SiO₂-Gehaltes in Ca z. T. als eine Folge relativer Erhöhung der übrigen Bestandteile des Horizontes Ca zu deuten sein, denn es begegnen sich im Karbonathorizont zwei Verwitterungsprozesse, die zur Ausbildung desselben geführt haben. Geht man nämlich andererseits vom Horizont A₀ und A₁ aus, so erkannten wir diese schon als reich an organischer Substanz, und es macht sich denn auch der Einfluß dieser in der Zusammensetzung des Horizontes B geltend, insofern als aus den Horizonten A₀ bis A₂ Lösungen in die Tiefe abgeführt worden sind, die zu einer Anreicherung der Sesquioxyde einschließlich Phosphorsäure und Hydratwasser geführt haben. Dieser Vorgang hat sich noch bis zum Kalkhorizont erstreckt, wo er infolge des hohen Kalkgehaltes zum Stillstand kommen mußte, denn man erkennt in diesem noch eine über in B hinaus erfolgte Vermehrung von Fe₂O₃. Es handelt sich dementsprechend in B und z. T. auch noch in Ca um einen Illuvialhorizont ganz entsprechend der Roterdebildung auf Kalkgestein.

In genetischer Beziehung bringen Profil 1 und 2 also den gleichen Vorgang, wenn auch unter etwas anderen Verhältnissen der Lagerung der Bodenschichten, zur Wiedergabe, indem sie eine typische Terra rossa-Entstehung zeigen. Allerdings sind die hierzu führenden Prozesse nicht sehr kräftig in Erscheinung getreten, wie solches denn auch die nachstehend wiedergegebenen Molekulargewichtsprozentzahlen erkennen lassen, die sich im übrigen in ihrer Bewertung durchaus mit den aus obiger Tabelle gezogenen Schlußfolgerungen decken. Ebenso weisen die ausgeführten Hygroskopizitätsbestimmungen der Bodenhorizonte A₁, A₂ und B auf den nämlichen Gang der Ereignisse hin, insofern als A₁ mit dem hohen Wert von 9,50 auf die reichliche Anwesenheit der organischen Substanz, A₂ mit dem sehr geringen Wert von 1,25 auf keine solche, noch auf eine reiche Beteiligung von anorganischen Kolloiden und B mit dem wieder besonders erhöhten Wert von 9,79, der nur den kolloiden anorganischen Bestandteilen des Bodens zuzuschreiben ist, hindeuten. Ton- und Schluffgehalt stehen hiermit durchaus im Einklang, denn in A₂ sind nur solche von 1,65 und 6,7% vorhanden, während dagegen Horizont B 13,85% Ton und 23,55% Schluff aufweist.

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	A ₂ %	B %	Ca %	C %
SiO ₂	88,80	71,78	72,07	78,89
TiO ₂	0,28	0,36	0,47	0,36
Al ₂ O ₃	2,62	7,70	7,93	5,89
Fe ₂ O ₃	0,50	2,31	2,83	1,14
CaO	0,50	—	7,01	6,11
MgO	2,28	1,63	5,08	2,71
K ₂ O	0,92	1,93	1,60	1,57
Na ₂ O	0,59	0,77	1,83	2,21
P ₂ O ₅	—	1,06	0,57	0,34
Hydr. H ₂ O	3,50	12,47	0,62	0,77
Summe	99,99	100,01	100,01	99,99

Nach ihrer Zusammensetzung erweist sich die Terra rossa des vorliegenden Profils (B) gleichfalls als eine dem südfranzösischen Verbreitungsgebiet entsprechende Bildung. Sie ist jedoch in ihrer Ausbildung etwas weniger typisch als diejenige des Profils Nr. 1, wie sie überhaupt den bisher bekannt gewordenen Vorkommnissen dieses Gebietes etwas nachsteht, denn ihr Gehalt an SiO₂ ist beträchtlich höher, derjenige an Sesquioxiden erheblich niedriger, so daß hier nur von dem Anfang einer Terra rossa-Entwicklung gesprochen werden kann, wenngleich der im Karbonathorizont enthaltene Terra rossa-Anteil den Anforderungen einer typischen Terra rossa-Bildung des vorliegenden

Gebietes auch etwas näher kommt, aber trotz alledem immer noch als ein Anfangsstadium in der Entwicklung angesehen werden muß.

Profil Nr. 3. La Banquière, Dep. Hérault.

Auf kalkfreiem Diluvialkies anstehender Verwitterungsboden.

Lage des Fundortes 40 m ü. d. M. in ebener Ausdehnung, bedeckt mit flachgelegenem Niederwald von *Quercus ilex* mit wenig *Quercus pubescens* (*Quercetum ilicis galloprovincialis*, Fazies mit *Quercus pubescens*). Der Aufschluß dient zur Kiesgewinnung.

Zu oberst: Ziemlich lockere Laubstreudecke von *Quercus ilex* und *Quercus pubescens*, 2—3 cm mächtig A₀

Darunter liegend: Feine, bräunlich schwarze, sandig-körnige, humusreiche Erde, kalkfrei und ohne Beimengung von Steinen, 1—2 cm mächtig A₁

Hellgraubraune, sandig-körnige, feine Erde, durchzogen von starken und feinen Wurzeln und vermischt von einzelnen Quarzitzeröllen von $\frac{1}{2}$ —2 cm Größe, nach unten rötlicher werdend, 10—15 cm mächtig A₂

Intensiv dunkel-ziegelrot gefärbte, sandig-lehmige Feinerde mit zahlreichen großen und kleinen Quarzitzeröllen von $\frac{1}{2}$ bis 8 cm Größe und durchzogen von vielen, meist starken Wurzeln, 50—60 cm mächtig B

Untergrundgestein: Quartärer Quarzitschotter, bestehend aus Geröllen von bis zu 10 cm Länge und 6 cm Breite, vermischt mit etwas gelblicher Feinerde. Die Gerölle sind oberflächlich gelb-rötlich angewittert und auch im Innern zeigen sich rote und gelbe Anwitterungsstellen. Das Grundgestein ist nur teilweise aufgeschlossen. Es enthält keine Wurzeln oder Reste tierischer Organismen C

Auch hier konnte die Probe A₀, d. h. die Rohhumusschicht, nicht untersucht werden, da sie nicht zur Verfügung gestellt war. Desgleichen mußte die Probe A₁ infolge ihres sehr hohen Gehaltes an organischer Substanz, nämlich von 27,97%, zwecks Untersuchung zunächst durch Veraschung von dieser befreit werden. Der Veraschungsrückstand wurde in gleicher Weise mit verdünnter HCl behandelt wie der gleiche Hori-

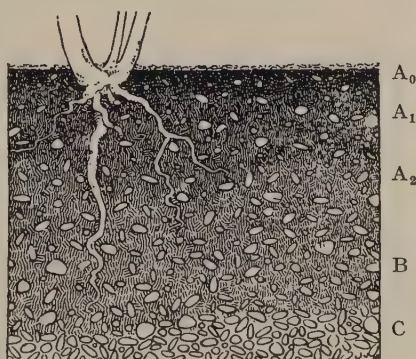


Abb. 3.

zont im vorausgegangenen Profil. Auch hier läßt sich trotz der nicht genauen Zuverlässigkeit der Maßnahme doch die Beziehung, die

zwischen den Mineralanteilen der oberen und unteren Bodenhorizonte besteht, erkennen. Von den Horizonten A₂ und B sowie vom Grundgestein C wurden die Bauschanalysen in üblicher Weise durchgeführt.

Das Ergebnis der analytischen Ermittlungen stellt sich folgendermaßen. Jedoch infolge der nur geringen Anteilnahme von organischer Substanz, Kohlensäure und Feuchtigkeit am Aufbau der Horizonte konnte von einer Umrechnung der Befunde auf wasser-, organische Substanz- und karbonatfreie Masse abgesehen werden, desgleichen auch von einer solchen der Molekulargewichtsprozentzahlen.

	A ₁ %	A ₂ %	B %	C %
SiO ₂	89,30	86,91	83,48	94,93
TiO ₂	0,37	0,52	0,58	0,08
Al ₂ O ₃	4,27	3,84	7,36	1,23
Fe ₂ O ₃	1,72	1,74	2,81	1,59
Mn ₃ O ₄	0,82	0,02	Sp.	Sp.
CaO	—	Sp.	0,01	—
MgO	1,77	0,11	0,12	0,05
K ₂ O	1,18	1,18	1,29	0,47
Na ₂ O	0,15	0,93	0,79	0,37
P ₂ O ₅	0,16	0,09	0,13	0,06
CO ₂	0,26	0,15	0,14	0,04
Org. Substanz . . .	0,04	1,34	0,41	0,05
Hydr. H ₂ O	0,54	2,41	2,51	0,96
Feuchtigkeit . . .	0,12	0,37	0,38	0,13
Summe	100,70	99,61	100,01	99,96

Der quartäre Quarzitschotter zeigt sich als ein durchaus kalkfreies Gestein von fast 95 % Kieselsäuregehalt. Beimengungen toniger oder silikatischer Art sind mit Ausnahme eines geringfügigen Gehaltes an Tonerde und Eisenoxyd kaum vorhanden. Weder seine chemische Beschaffenheit noch seine schwierige Aufbereitungsmöglichkeit sprechen daher dafür, daß der ihm überlagernde Horizont B, der unzweifelhaft einem Illuvialhorizont entspricht, durch Verwitterung aus ihm hervorgegangen sein kann.

Der Vergleich der Bauschanalyse des Veraschungsrückstandes der humusreichen Oberschicht A₁ mit der Gesamtanalyse des darunter liegenden gelbbraun gefärbten, humusarmen Sandes läßt jedoch erkennen, daß dieser Sand, wenn auch kein eigentlicher Bleicherdehorizont, so doch eine Bildung ist, die durch die Einwirkung der von oben zufließenden Wässer und Lösungen seine Verminderung an Sesquioxiden erfahren hat, denn in Rücksichtnahme auf die Gewinnungsweise des Veraschungsrückstandes ist mit Sicherheit anzunehmen, daß in demselben noch größere Mengen von leichter löslichen Bestandteilen vorhanden gewesen sein müssen, als es die Analyse

angibt. Mithin hat Horizont A_2 eine erhebliche Auswaschung erfahren, und zwar um so mehr, als es sich in dieser Schicht um einen leichten Sandboden handelt. Erst in B kommt es wieder zu einer geringen Anhäufung von „tonigen Bestandteilen“, wenn auch nicht zu einem „Ton“. Vermutlich ist zum Zustandekommen dieser Schicht mehr mit der mechanischen Wirkungsweise des Wassers als mit dem chemischen Einfluß der an Humus reichen, kolloiden Bodenlösungen zu rechnen. Vielleicht spielen aber auch Grundwasserverhältnisse bei der Entstehung dieses B-Horizontes eine Rolle mit. Es liegen hier demnach wesentlich andere Verhältnisse zur Ausbildung eines Einschwemmshorizontes vor, als dies in den beiden anderen Profilen der Fall war, und dementsprechend ist denn auch die Art und Beschaffenheit des Bodengebildes B ausgefallen. Schon die ermittelten Hygroskopizitätswerte der Horizonte A_1 , A_2 und B weisen mit Bestimmtheit darauf hin. Der hohe Wert der Probe A_1 , nämlich von 11,73, ist natürlich wiederum nur der Ausdruck der reichlich vorhandenen organischen Substanz. Der geringe Wert von 1,80 für A_2 entspricht durchaus seiner Natur als Sandboden, und der Wert von 2,93 für B läßt nicht auf die Beschaffenheit eines Tonbodens schließen, sondern höchstens auf die eines sandigen Lehms, der aber in Hinsicht auf seine physikalische Gestaltung nichts mehr mit einer Roterde oder Terra rossa zu tun hat, wie schon ohne weiteres der Vergleich seiner Hygroskopizitätswerte mit denjenigen der Vertreter dieses Bodentypus der Profile Nr. 1 und 2 mit den diesbezüglichen Werten, die zwischen 9,4 und 13,4 liegen, erkennen läßt.

Die Gehaltszahlen an Ton und Schluff lassen gleichfalls erkennen, daß es sich um keinen Tonboden in B handelt und daß die Vermehrung von Ton- und Schluffanteilen in B gegenüber A_2 als nur recht gering zu erachten ist, denn der Gehalt daran in A_2 stellt sich auf 2,30 % Ton und 17,10 % Schluff, in B beträgt er 4,35 % Ton und 18,50 % Schluff.

Aber auch vom Gesichtspunkt der chemischen Zusammensetzung liegt im Horizont B keine Terra rossa-Bildung, sondern lediglich eine „rote Erde“ vor, denn Roterden mit einem Gehalt von über 80 % SiO_2 und nur mit 7,36 % Al_2O_3 und 2,81 % Fe_2O_3 sind bisher nicht bekannt geworden, bzw. es sind Bodenbildungen, die nichts mehr mit einer Terra rossa zu tun haben, ganz abgesehen davon, daß die Entstehungsbedingungen dieser „roten Erde“ nichts mit dem Vorgang der Terra rossa-Bildung gemeinsam haben.

Zusammenfassung.

1. Das typische Roterdeprofil der Umgebung von Montpellier, das die Klimaxassoziation trägt, ist vollständig ausgebildet nur unter der typischen Quercus ilex-Assoziation (Quercetum ilicis galloprovincialis)

zutreffen. Es ist ein Waldbodenprofil mit deutlichem A_0 - und mit humusreichem dunklen A_1 -Horizont. Mit zunehmender Tiefe läßt sich eine deutliche, wenn auch schwache Verlagerung der Sesquioxide feststellen und es folgen auf den A_1 -Horizont mehrere (meist 2) morphologisch, physikalisch und chemisch gut charakterisierbare Illuvialhorizonte (B).

2. An allen Stellen, wo der *Quercus ilex*-Wald zerstört ist und andere Pflanzengesellschaften oder Kulturen seinen Platz eingenommen haben, sind zwar diese B-Horizonte noch erkennbar und mehr oder weniger intakt, aber die Horizonte A_0 und A_1 haben eine starke Veränderung erfahren (oft durch Brand) oder sind verschwunden. Roterdeprofile ohne A_0 und A_1 sind im vorliegenden Gebiete immer menschlich beeinflußt.

3. Das Roterdeprofil von der Colombière entspricht der typischen Ausbildung des *Quercetum ilicis galloprovincialis*; ähnliche Profile mit derselben Vegetation sind im Bas-Languedoc verbreitet. Das schwächer ausgeprägte Roterdeprofil von Château Bek trägt die gleiche Assoziation, aber in einer moosreichen Fazies. Es ist zweifellos postdiluvial, das Ursprungsgestein stellen kalkfreie diluviale Rhoneschotter. Die im Ca-Horizont vorhandenen Kalkkonkretionen entstammen dem unterlagernden Pliozänsand und dürften, bevor die Diluvialschotter zur Ablagerung kamen, gebildet worden sein, sie sind somit fossil.

4. Der abweichende, nicht mehr als Roterde zu betrachtende Boden von La Banquière, mit deutlichem Auswaschungshorizont, trägt einen stark degradierten *Quercus ilex*-Buschwald mit viel *Quercus pubescens*. Es dürfte sich um eine *Quercus pubescens*-Fazies des *Quercetum ilicis galloprovincialis* handeln, doch ist die floristische Zusammensetzung durch den menschlichen Einfluß (Ausrieb; es scheint hier früher auch gebrannt worden zu sein) ziemlich stark verändert; der Bestand ist verarmt.

Böden wie der von La Banquière untersuchte sind in der Umgebung von Montpellier selten; etwas weiter gegen Norden, unter humideren Verhältnissen, werden sie häufiger, und es nimmt auch *Quercus pubescens* an Menge zu, um schließlich den mediterranen *Quercus ilex* ganz zu ersetzen. Pflanzensoziologisch betrachtet, stellt die *Quercus-ilex*-Fazies des *Quercetum ilicis galloprovincialis* im Bas-Languedoc entweder eine Einstrahlung von Norden oder aber ein Relikt aus einer feuchteren und kühleren Zeit (Diluvium) dar. Diese Fazies erscheint da und dort als Enklave im Klimaxgebiet des typischen *Quercetum ilicis* in lokaler Nordlage und besonders auf Silikatunterlage. Das zugehörige Bodenprofil scheint gleichfalls einem weiter nördlich unter humideren Verhältnissen verbreiteten Typus zu entsprechen.

Göttingen und Montpellier, im Juni 1934.

Quantitativ chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen.

Von **Karl Hoehne**, Breslau.

Mit 12 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

A. Zur Einführung S. 219. B. Hauptteil S. 220. I. Chemisch-analytischer Teil S. 220. a) Auswahl und Vorrichtung des Analysenmaterials, angewandte Methoden und Genauigkeitsgrenzen S. 220. b) Quellenangabe über die Herkunft der untersuchten Bleiglanze S. 221. c) Analysenergebnisse S. 221. II. Chalkographischer Teil S. 227. a) Erzmikroskopische Beobachtungen. 1. Zur Methode S. 227. 2. Untersuchungsergebnisse S. 228. α) Schlesische Bleiglanze S. 228. β) Andere deutsche und außerdeutsche Bleiglanze S. 230. γ) Bleiglanzkonzentrate von Erzen aus der Umgebung von Freiberg i. Sa. S. 230. δ) Bleiglanze aus Grund i. Oberharz, Grube Bergwerkswohlfahrt S. 231. 3. Identifizierung der beobachteten Einschlüsse. S. 232. 4. Beschreibung einiger wichtiger Anschliffe S. 235. b) Zusammenfassende Betrachtung und Folgerungen S. 240. 1. Menge und Verteilungsweise von As, Sb, Sn, Bi. α) In den untersuchten Bleiglanzen S. 240. β) Menge und Verteilungsweise von As, Sb, Sn in anderen Erzen S. 249. $\alpha\alpha$) Zinkblendes S. 249. $\beta\beta$) Kupferkies, Fahlerz usw. S. 251. 2. Vergleich mit Bleiglanzen aus α) Freiberg i. Sa. S. 253. β) Grund i. Oberharz S. 255. 3. Bleiglanzverunreinigungen und zugehörige Lagerstätten S. 261. α) Oberschlesien S. 261. β) Niederschlesien S. 262. C. Zusammenfassung S. 264.

A. Zur Einführung.

Eines der Metalle, das in hohem Maße aus deutschen Erzen gewonnen wird (Eisentraut 1932) und zu einem weiteren großen Teile noch daraus gewonnen werden könnte, ist das Blei. Als weitaus wichtigstes Bleierz kommt hierbei nur der Bleiglanz in Frage, der in wenigen großen Lagerstätten: Harz, Oberschlesien, rheinisches Schiefergebirge, Eifel abgebaut wird und sich außerdem noch in unzähligen, weniger bedeutenden Vorkommen im Reich und insbesondere in Schlesien findet.

Da der Verhüttungsgang und die Qualität des erschmolzenen Bleies naturgemäß von der Beschaffenheit, d. h. in erster Linie von den natürlichen Bei-

mengungen des Bleiglanzes abhängt, dürfte es allgemein von Interesse sein, über die Art, Menge und Verteilungsweise der wichtigeren Verunreinigungen im Bleiglanz Klarheit zu erhalten. Daß neben dieser mehr technischen Bedeutung die vorliegenden Untersuchungen auch von wissenschaftlichem Interesse sind, dürften die folgenden Ausführungen zeigen.

Die Bestimmung der zwei wichtigen Nebenbestandteile des Bleiglanzes, Silber und Gold, bietet keine Schwierigkeiten, während die hinreichend genaue Ermittlung seines Gehaltes an As, Sb, Sn und Bi noch bis vor kurzer Zeit nicht möglich war. Ich erhielt daher von Herrn Professor Dr. H. Biltz die Aufgabe gestellt, Bleiglanze auf ihren Gehalt an Arsen, Antimon, Zinn und Wismut zu untersuchen.

B. Hauptteil.

I. Chemisch-analytischer Teil.

a) Auswahl und Vorrichtung des Analysenmaterials, angewandte Methoden und Genauigkeitsgrenzen. Die Vorbereitung des Bleiglanzes erfolgte in der Weise, daß das zerkleinerte Erz mit der Lupe sauber ausgesucht wurde. Das Material wurde dann eingehend erzmikroskopisch auf chemische Natur, Korngröße und Menge der etwaigen Verunreinigungen untersucht. Durch sorgfältige Auslese wurde erreicht, daß die Bleiglanze nunmehr recht rein waren, und höchstens einige Zehntel Prozent Gangart enthielten.

Die angewandten Analysenmethoden sind in einer Sonderarbeit (H. Biltz u. K. Hoehne 1934) bereits beschrieben worden. Arsen, Antimon und Zinn wurden nach der Breslauer Vorschrift (H. Biltz und W. Biltz 1930 S. 327) als Halogenide getrennt destilliert und in den Destillaten ermittelt. Wismut wurde aus schwach-salpetersaurer Lösung mit Quecksilberoxydschlamm nach Blumenthal (1929) gefällt und schließlich kolorimetrisch bestimmt.

War Zinn in Form von Zinnsteineinschlüssen (SnO_2) im Bleiglanz enthalten, so wurde es bei der hier angewandten Destillationsmethode nicht gefunden, da Zinnstein unaufgeschlossen blieb. In den folgenden Tabellen ist daher nur der Gehalt an sulfidisch bzw. nicht-oxydisch gebundenem Zinn der Bleiglanze angeführt.

Bei den angewandten Einwagen von etwa 5 g Bleiglanz für die Bestimmung von As, Sb und Sn und etwa 2 g für die von Wismut betrugen die Fehlergrenzen nach Leerbestimmungen und Versuchen mit eingewogenen Mengen im Höchstfalle:

As	Sb	Sn	Bi
0,01 %	0,03 %	0,005 %	0,002 % bei sehr geringem 0,005 % bei höherem Gehalt.

Die Genauigkeit ist also recht befriedigend und wird zudem noch gestützt durch die gute Übereinstimmung der Einzelwerte der Parallelbestimmungen (vgl. Tabellen S. 222—227, 251, 253, 255, 256, 258, 259). Hier betragen die Unterschiede nur wenige tausendstel Prozent.

b) Quellenangabe über die Herkunft der untersuchten Bleiglanze. Bei vorliegender Untersuchung wurden naturgemäß in erster Linie schlesische Bleiglanze benutzt, daneben einige Parallelen insbesondere zu Harzer und Freiburger Erzvorkommen gezogen. Letztere, sowie weiteres deutsches und außerdeutsches Material sollten hauptsächlich zum Vergleich für die schlesischen dienen. Ihre Auswahl war naturgemäß mehr oder weniger willkürlich. Vollständigkeit anzustreben konnte nicht Aufgabe vorliegender Untersuchung sein.

Da die Erzproben, die zur Untersuchung vorlagen, aus Gruben stammten, die meist schon seit vielen Jahren außer Betrieb gesetzt sind, besitzt ihre Untersuchung auch einen gewissen historischen Wert. Das gilt insbesondere für Schlesien, wo zur Zeit nur 2 Gruben in Betrieb sind: der gesamte oberschlesische Grubenbezirk und Reichenstein; erst seit allerneuester Zeit arbeitet man an der Wiederinstandsetzung der 1929 stillgelegten Bergfreiheitsgrube in Oberschmiedeberg.

Bei fast allen Fundorten hat sich ein Bergbau unter den Verhältnissen der letzten Jahre nicht mehr als lohnend erwiesen, und der Großteil dieser Lagerstätten dürfte auch unter neuesten gesamtwirtschaftlichen Gesichtspunkten (Eisentraut 1933) unrentabel bleiben. Es erscheint somit vorläufig ausgeschlossen, an die ehemaligen Fundorte der eben erwähnten Erze heranzukommen. Das wenige Material, das sich noch in Museen und Sammlungen befindet, bildet also die einzige Unterlage für Aussagen über die betreffenden Vorkommen.

c) Analysenergebnisse. In den folgenden Tabellen sind die Analysenergebnisse der hier auf ihren Gehalt an As, Sb, Sn und Bi untersuchten Bleiglanze zusammengestellt. Durch die am Anfang der Arbeit beschriebene sorgsame Auslese der Bleiglanze erhielt ich ein recht reines Material von etwa 99% PbS und mehr. Die gelegentlichen geringen Beimengungen von Gangart, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit usw. überstiegen nur in Ausnahmefällen 1%.

In den Tabellen bedeutet „Spur“, daß das betreffende Element qualitativ nachgewiesen, ein Strich (—), daß es bei den Analysen nicht gefunden, ein leeres Feld, daß nicht darauf geprüft wurde.

Tabelle I. Bleiglanze.

1. Aus Schlesien.

a) Oberschlesien mit einigen genetisch zugehörigen, in Polen liegenden Vorkommen.

Kenn- ziffer (Kz.)	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 1	Beuthen O.-S. Deutsch-Blei- scharleygrube	grobspätig	—	0,03 ₀	Spur	0,001 ₀
		etwas striemig	—	0,03 ₀	Spur	0,001 ₀
S 30	Beuthen O.-S. Neue Helenen- grube	mittelkörnig	—	0,02 ₄	—	
			—	0,02 ₄	—	
S 33	Beuthen O.-S. Friedensglück- grube	Oktaeder	—	0,02 ₄	—	
			—	0,02 ₄	—	
S 29	Miechowitz O.-S. Alte Neuhof- grube	Oktaeder	—	0,02 ₄	—	
		× Würfel	—	0,02 ₄	—	
S 32	Miechowitz O.-S.	oktaedr. Habi- tus vorherrsch.	—	0,02 ₄	—	
		Oktaeder	—	0,04 ₃	Spur	
S 27	Tarnowitz O.-S.	Oktaeder	—	0,04 ₀	Spur	
			—	0,02 ₄	—	
S 28	Tarnowitz O.-S. Friedrichsgrube	grobspätig	—	0,02 ₂	Spur	
		etwas striemig	—	0,01 ₈	Spur	
S 31	Tarnowitz O.-S.	mittelkörnig	—	0,02 ₃	—	0,001 ₃
			—	0,01 ₈	—	0,001 ₃
S 34	Trzebionka b. Chrzanów Westgalizien	grobspätig	0,08 ₇	0,02 ₄	Spur	
			0,08 ₇	0,01 ₈	Spur	
			0,09 ₂	0,02 ₄	Spur	0,001 ₃
			0,08 ₇	0,01 ₈	Spur	0,001 ₂

b) Niederschlesien mit einigen genetisch zugehörigen, in der Tschechei liegenden Vorkommen.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 70	Querbach i. Isergeb. St. Maria Anna	Oktaeder	0,02 ₄	0,08 ₃	—	0,002 ₅
			0,02 ₄	0,08 ₇	—	0,002 ₃
S 43	Arnsberg i. Riesengeb. Redensglück	eingesprengt	—	0,14 ₆	—	0,003 ₀
		in quarzige Gangart (Selenhaltig)	—	0,14 ₆	—	0,003 ₀

Fortsetzung von Tabelle I 1b.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 48	Harrachsdorf i. Riesengeb. Böhmen	grobspätig	— —	0,11 ₈ 0,11 ₈	— —	0,003 ₀ 0,002 ₉
S 58	Schreiberhau i. Riesengeb. Großer Friedrich	spätig	0,04 ₉ 0,04 ₉	0,05 ₁ 0,04 ₈	— —	0,001 ₆ 0,001 ₂
S 16	I. Rothenzechau b. Landeshut Evelinensglück	grobkörnig (Selenhaltig)	0,01 ₇ 0,01 ₇	0,05 ₂ 0,04 ₉	0,01 ₉ 0,01 ₇	1,280 ₈ 1,280 ₈
S 38	II. Rothen- zechau b. Landeshut Evelinensglück	spätig striemig	0,03 ₀ 0,03 ₀ 0,02 ₆ 0,02 ₆	0,24 ₄ 0,24 ₄ 0,24 ₄ 0,24 ₄	0,01 ₈ 0,01 ₉ 0,01 ₈ 0,01 ₉	0,812 ₂ 0,792 ₉ 0,807 ₁ 0,799 ₂ 0,812 ₂ 0,832 ₅
S 45	Haselbach b. Landeshut „Goldgrube“	feinkristallin. Bleischweif	0,28 ₈ 0,28 ₈	0,79 ₀ 0,79 ₃	0,00 ₈ 0,00 ₈	0,004 ₈ 0,004 ₉
S 36	Kupferberg Mittelfeld	grobspätig	— —	0,06 ₇ 0,07 ₃	0,00 ₈ 0,00 ₈	0,005 ₈ 0,007 ₄
S 40	Rudelstadt i. Riesengeb. Stollen am Bober	grobkörnig striemig	— —	0,05 ₆ 0,05 ₉	— —	0,010 ₄ 0,011 ₁ 0,013 ₃ 0,013 ₉
S 64	Seiffersdorf b. Schönau a. K., Uechtritz	spätig	— —	0,09 ₄ 0,09 ₄	— —	0,033 ₃ 0,033 ₃
S 62	Jannowitz i. Riesengeb. Dorothea	feinkristallin. Bleischweif striemig	— —	0,06 ₁ 0,06 ₂	— —	0,037 ₀ 0,037 ₀
S 63	Jannowitz i. Riesengeb., Versuchung im Buchwalde	mittelkörnig	0,04 ₄ 0,04 ₅	0,61 ₃ 0,61 ₄	0,02 ₂ 0,02 ₅	0,001 ₂ 0,001 ₃
S 51	I. Altenberg b. Schönau a. K., Arnoldschacht	mittelkörnig	0,05 ₈ 0,05 ₈	0,78 ₈ 0,79 ₁	0,05 ₂ 0,04 ₈	0,005 ₇ 0,005 ₈ 0,005 ₈ 0,005 ₈
S 37	II. Altenberg b. Schönau a. K., Arnoldschacht	grobkörnig	0,01 ₅ 0,01 ₇ 0,01 ₉ 0,01 ₅	0,47 ₈ 0,47 ₈ 0,47 ₈ 0,48 ₄	0,03 ₅ 0,03 ₈ 0,03 ₈ 0,03 ₅	0,004 ₂ 0,002 ₅ 0,003 ₂ 0,003 ₁
S 50	III. Altenberg b. Schönau a. K., Arnoldschacht	feinkörnig striemig gefältelt	0,00 ₇ 0,00 ₇	0,53 ₁ 0,53 ₄	0,02 ₄ 0,02 ₄	0,003 ₀ 0,003 ₂

Fortsetzung von Tabelle I 1b.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 52	IV. Altenberg b. Schöna u. K., Arnoldschacht	grobspätig	0,01 ₉ 0,01 ₅	0,48 ₇ 0,48 ₁	0,05 ₂ 0,05 ₄	0,003 ₃ 0,003 ₃
S 3	Kolbnitz b. Jauer Max Emil	mittelkörnig	— — — —	0,18 ₃ 0,18 ₃ 0,17 ₇ 0,18 ₃	— — — —	0,001 ₅ 0,001 ₅
S 65	Kolbnitz b. Jauer Henriette	grobspätig	— —	0,16 ₀ 0,15 ₆	— —	0,003 ₈ 0,003 ₉
S 47	Berbisdorf b. Hirschberg i. Riesengeb., Kapellenberg	mittelkörnig	— —	0,27 ₄ 0,27 ₅	— —	0,002 ₅ 0,002 ₂
S 49	Nd. Ludwigs- dorf b. Görlitz Ob.-Laus., Maximilian	mittelkörnig	0,90 ₉ 0,90 ₆	0,46 ₉ 0,46 ₈	— —	0,051 ₂ 0,041 ₁
S 42	Reichenstein, Reicher Trost	spätig	— —	0,03 ₉ 0,03 ₃	— —	0,000 ₈ 0,001 ₂
S 41.	Leuthen b. Landeck, Neuer Philipp	eingesprengt in quarzige Gangart	— —	0,09 ₅ 0,09 ₅	— —	0,001 ₂ 0,000 ₈
S 69	Jauernig i. Böhmen	eingesprengt in quarzige Gangart	0,32 ₀ 0,32 ₉	0,15 ₁ 0,15 ₆	— —	
S 60	Zuckmantel i. B., Blauer Stollen	eingesprengt in quarzige Gangart	— —	0,11 ₉ 0,11 ₇	0,01 ₀ 0,01 ₀	0,001 ₁ 0,001 ₃
S 68	Dürrseifen i. böhm. Alt- vatergebirge, Barbara-Stollen	eingesprengt in quarzige Gangart (Selenhaltig)	1,57 ₇ 1,58 ₃	0,32 ₅ 0,33 ₃	— —	0,033 ₃ 0,037 ₀
S 67	Gaablau b. Gottesberg, Fridoline	feinkristallin. Bleischweif	0,04 ₆ 0,04 ₉	0,52 ₇ 0,52 ₄	— —	0,001 ₂ 0,001 ₁
S 57	Bärsdorf b. Waldenburg, Bergsegen	grobspätig	— —	0,03 ₇ 0,03 ₇	— —	0,002 ₃ 0,001 ₈
S 61	Kohlau b. Gottesberg, Schwerspatgrube	grobspätig	— —	0,10 ₉ 0,10 ₇	— —	0,001 ₃ 0,001 ₃
S 6	Gottesberg, Gottlobgang	eingesprengt im Schwerspat	— —	0,06 ₈ 0,06 ₇	— —	0,002 ₀ 0,002 ₇

Fortsetzung von Tabelle I 1b.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul.-fid. geb.)	Bi
S 54	Dittmannsdorf b. Waldenburg, Goldner Wald	feinkörnig	—	0,06 ₃	—	0,001 ₈
		striemig	—	0,06 ₀	—	0,002 ₃
S 71	Hohgiersdorf b. Waldenburg, St. Georg	mittelkörnig	0,07 ₄	0,51 ₈	0,01 ₉	0,002 ₁
			0,06 ₈	0,51 ₂	0,01 ₉	0,002 ₁
S 66	Breitenhain b. Schweidnitz, Fuchsglück	Würfel	—	0,04 ₈	—	0,001 ₁
			—	0,04 ₆	—	0,001 ₁
S 39	Oberweitzritz b. Schweidnitz, Talsperre	eingesprengt in quarzige Gangart	—	0,09 ₀	—	0,000 ₈
			—	0,09 ₁	—	0,001 ₂
S 56	Steinkunzendorf i. Eulengebirge, Augusta	grobspätig	—	0,12 ₁	—	0,002 ₂
			—	0,12 ₄	—	0,002 ₁
			—	0,19 ₂	—	0,001 ₈
S 35	Lampersdorf i. Eulengebirge, Friedrich v. Thielau	grobspätig	—	0,19 ₄	—	0,002 ₁
			—	0,11 ₁	—	0,001 ₅
S 46	Silberberg i. Eulengebirge, Mannsgrund	eingesprengt im Schwerspat	—	0,11 ₁	—	0,002 ₀
			—	0,11 ₁	—	0,002 ₀

2. Schlesiens engere Nachbargebiete: Sachsen, Böhmen, Mähren.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul.-fid. geb.)	Bi
S 7	Freiberg Sa.	Würfel	—	0,13 ₇	—	0,001 ₃
			—	0,13 ₇	—	0,001 ₂
S 8	Freiberg Sa.	feinkristallin. Bleischweif	—	0,22 ₃	0,08 ₉	0,008 ₃
			—	0,22 ₈	0,08 ₇	0,008 ₁
			—	0,23 ₁	0,09 ₀	
			—	0,22 ₈	0,09 ₃	
			—	0,23 ₆	0,09 ₃	
S 10	Schneeberg Sa.	Würfel	—	0,23 ₅	0,08 ₇	
			—	0,06 ₈	—	0,003 ₂
			—	0,06 ₇	—	0,002 ₈
S 9	I. Příbram i. Böhmen	feinkristallin. Bleischweif	—	—	0,01 ₃	0,003 ₃
			—	—	0,01 ₁	0,003 ₃
			—	—	0,01 ₃	
S 20	II. Příbram i. Böhmen	spätig, leicht striemig	—	0,96 ₈	0,11 ₂	0,001 ₅
			—	0,96 ₈	0,11 ₃	0,001 ₇
			—	0,96 ₈	0,12 ₃	
			—	0,96 ₈	0,12 ₁	

Fortsetzung von Tabelle I 2.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul.-fid. geb.)	Bi
S 2	Rudelzau bei Bautsch in Mähren	grobspätig	—	0,10 ₄	—	0,001 ₃
			—	0,11 ₀	—	0,001 ₈
			—	0,10 ₄	—	
			—	0,10 ₄	—	

3. Verschiedene andere deutsche Vorkommen.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul.-fid. geb.)	Bi
S 5	Pfaffenberg b. Neudorf im Harz	Oktaeder	—	0,15 ₇	—	0,001 ₈
			—	0,15 ₈	—	0,001 ₈
S 53	Grund im Harz, Grube Hilfe Gottes	spätig	—	0,62 ₈	—	0,001 ₂
			—	0,62 ₈	—	0,001 ₂
S 4	Ems/Nassau	spätig, striemig	—	0,94 ₄	—	0,001 ₈
			—	0,94 ₄	—	0,001 ₈
S 11	Laasphe Grube Gonderbach	Würfel	—	0,94 ₄	—	0,001 ₈
			—	0,04 ₉	—	0,001 ₈
S 44	Silberg Sauerland	grobspätig	—	0,04 ₉	—	0,001 ₂
			—	0,04 ₃	—	
S 17	Burbach i. Siegerland	Würfel	—	0,11 ₁	—	0,001 ₈
			—	0,11 ₂	—	0,001 ₈
S 12	Bernkastel a. d. Mosel	× Oktaeder letzterer stark vorherrschend	—	0,05 ₈	—	0,001 ₈
			—	0,05 ₈	—	0,001 ₈
S 18	Braubach a. Rhein	Würfel	—	0,04 ₃	—	0,001 ₈
			—	0,04 ₃	—	0,001 ₈
S 72	Altenberg b. Aachen Gr. Schmalgraf	feinkrist. Bleischweif skelettartig, teilweise umwachsen von Schalenblende	—	0,03 ₉	—	0,001 ₈
			—	0,21 ₀	—	0,019 ₈
S 72	Altenberg b. Aachen Gr. Schmalgraf	feinkrist. Bleischweif skelettartig, teilweise umwachsen von Schalenblende	—	0,20 ₈	—	0,017 ₈
			0,09 ₈	0,04 ₉	—	0,001 ₈
S 72	Altenberg b. Aachen Gr. Schmalgraf	feinkrist. Bleischweif skelettartig, teilweise umwachsen von Schalenblende	0,09 ₇	0,05 ₂	—	0,001 ₈
			0,09 ₇	0,05 ₂	—	0,001 ₈

4. Einige außerdeutsche, europäische Vorkommen.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul.-fid. geb.)	Bi
S 19	Zillertal/Tirol Ahornspitze	eingesprengt in quarzige Gangart	—	0,07 ₉	—	0,001 ₈
			—	0,08 ₀	—	0,002 ₀

Fortsetzung von Tabelle I 4.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 14	Oradna Siebenbürgen	Wirres Aggre- gat leicht ske- lettartiger Oktaeder	—	0,18 ₃	—	0,001 ₃
			—	0,18 ₄	—	0,001 ₃
S 15	Castillo de las Gardas, Prov. Sevilla, Spanien	mittelkörnig	—	0,21 ₄	—	0,001 ₇
			—	0,21 ₂	—	0,001 ₇
S 21	Dannemora Schweden	mittelkörnig	0,43 ₃	0,24 ₆	—	0,001 ₃
			0,43 ₄	0,24 ₅	—	0,001 ₀
S 59	Fruro Cornwall	Würfel	—	0,04 ₆	—	0,002 ₉
			—	0,04 ₆	—	0,002 ₇
S 55	Bleiberg Kärnten	Oktaeder	0,09 ₁	—	—	0,001 ₅
			0,09 ₄	—	—	0,001 ₅

5. Einige außereuropäische Vorkommen.

Kz.	Fundort	Form des Auftretens	Gefunden %			
			As	Sb	Sn (sul- fid. geb.)	Bi
S 13	Danzufu bei Wukari West Sudan	grobkörnig	—	0,03 ₆	—	0,001 ₃
			—	0,03 ₇	—	0,001 ₂
S 23	Gegend von Johannesburg Südafrika	spätig, "strjemig	—	0,15 ₂	0,00 ₈	0,001 ₇
			—	0,15 ₁	0,00 ₈	0,001 ₇
S 22	Tsumeb Südwestafrika	feinkristall. Bleichweif	0,15 ₆	0,06 ₆	Spur	0,001 ₅
			0,15 ₈	0,06 ₃	Spur	0,001 ₇
S 25	Urushiyama Kamioka Mine Japan	grobspätig	—	0,03 ₄	0,03 ₈	0,001 ₂
			—	0,03 ₂	0,04 ₁	0,001 ₂
S 26	Joplin, Mis- souri V. S. A.	grobspätig	—	—	—	0,001 ₀
			—	—	—	0,001 ₅
S 24	Tullah Farell Mine, Tasmanien	Oktaeder	—	0,34 ₃	0,01 ₃	0,001 ₅
			—	0,34 ₅	0,01 ₄	0,001 ₂

II. Chalkographischer Teil.

a) Erzmikroskopische Beobachtungen. 1. Zur Methode Die chemisch-analytischen Ergebnisse gestatten nun nicht zu entscheiden, in welcher Form Arsen, Antimon, Zinn und Wismut im Bleiglanz vorliegen. So wissen wir nicht, ob etwa Oxyde, Arsenide, Sulfide usw. vorhanden sind und ebenfalls nicht, ob diese Oxyde, Arsenide usw. dem Bleiglanz gesetzmäßig, also etwa isomorph oder

als mechanische Beimengung, also gesetzlos oder in einer noch anderen Form beigemischt sind. Diese Fragen sind aber von großem Interesse für die Analysenmethode und für die Verwertbarkeit der Bleiglanze, z. B. für Aufbereitung, Verhüttung usw.

Aufklärung über die eben gekennzeichneten Fragen konnte nun von den erzmikroskopischen Methoden erwartet werden, von denen darum in dieser Arbeit ausführlich Gebrauch gemacht worden ist¹⁾.

Für die erzmikroskopischen Untersuchungen stand ein großes Erzmikroskop, Leitz, Wetzlar, Typ MOP (1932) zur Verfügung.

Die Schliffe wurden von mir selbst hergestellt, im wesentlichen gemäß der Vorschrift von H. Schneiderhöhn. Es wurde ferner von „Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Bd. II, sowie Bd. I Heft 1“ ausgiebig Gebrauch gemacht.

2. Untersuchungsergebnisse. a) Schlesische Bleiglanze. Zur Klärung der Frage, in welcher Form die Begleitmetalle As, Sb, Sn und Bi in den vorliegenden Bleiglanzen auftraten, stellte ich von allen in den einzelnen Tabellen aufgeführten Erzen (PbS, CuFeS₂ usw.) mit Ausnahme der von Zimmer (1934) erzmikroskopisch untersuchten Bleiglanz- und Zinkblendekonzentrate Anschliffe her, die einer eingehenden erzmikroskopischen Untersuchung unterzogen wurden. Die ausführliche Beschreibung wichtiger und problematischer Anschliffstellen folgt unter II 4, S. 235. Falls die Verunreinigungen keine Besonderheiten von Natur und Verband aufwiesen, wurde auf nähere Beschreibung verzichtet.

Das Gesamtergebnis aus den Anschliffuntersuchungen der schlesischen Bleiglanze war:

a) Arsenmineralien. a) Arsenkies (FeAs) fand ich in 10 Anschliffen²⁾ der folgenden 7 Lagerstätten:

	Arsengehalt
S 45 aus Haselbach b. Landeshut; einige idiomorphe Körnchen (\varnothing 0,005—0,01 mm)	0,29 %
S 51 aus Altenberg b. Schöna u. K.; einige teils stark korrodierte, teils idiomorphe Körnchen (0,01 \times 0,08 mm)	0,06 %
S 37 aus Altenberg; wenige korrodierte Körnchen (0,04 \times 0,005 mm)	0,02 %
S 50 aus Altenberg; wenige korrodierte Körnchen (0,008 \times 0,005 mm)	0,01 %
S 52 aus Altenberg; wenige korrodierte Körnchen (0,01 \times 0,005 mm)	0,02 %
S 69 aus Jauernig i. B.; mehrere idiomorphe Körner (0,1 \times 0,05 mm)	0,33 %

¹⁾ Die chalkographischen Untersuchungen wurden mit gütiger Erlaubnis von Herrn Prof. Dr. Spangenberg, Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität Breslau, in genanntem Institut ausgeführt.

²⁾ Näheres vgl. II a, S. 232.

	Arsengehalt
S 68 aus Dürrseifen i. Altvater; zahlreiche idiomorphe, teils stark korrod. Einschlüsse (0,2 × 0,05 mm)	1,58 %
S 71 aus Hohgiersdorf b. Waldenburg; einige teils stark korrod., teils idiomorphe Körnchen (0,02 × 0,01 mm)	0,07 %
S 63 aus Jannowitz i. R.; einige stark zerbrochene und korrodierte Körnchen (0,15 × 0,10 mm)	0,05 %
S 38 aus Rothenzechau, Krs. Landeshut; einige idiomorphe Körnchen (Ø 0,01 mm)	0,03 %

β) Arsennickelglanz (Gersdorffit, NiAsS) fand ich im Bleiglanz:

S 49 aus Nieder-Ludwigsdorf bei Görlitz; zahlreiche idiomorphe, teils zerbrochene Einschlüsse ¹⁾ (0,25 × 0,05 mm)	0,91 %
--	--------

b) Antimonmineralien. a) Antimonfahlerz (Cu,Ag)₃SbS₃²⁾ in 10 Anschliffen³⁾ der folgenden 7 Lagerstätten:

	Antimongehalt
S 45 aus Haselbach b. Landeshut; zahlreiche unregelmäßig gerundete Einschlüsse (Ø 0,05 mm, oft nur 0,005 mm) .	0,79 %
S 63 aus Jannowitz; einige gerundete Körner (0,18 × 0,06 mm) .	0,61 %
S 51 aus Altenberg; längliche Reste von Gangfüllungen, (mehrere Körner) (0,05 × 0,004 mm)	0,79 %
S 37 aus Altenberg; einige längliche Körner (0,04 × 0,01 mm)	0,48 %
S 50 aus Altenberg; einige längliche Körner (Ø 0,25 × 0,02 mm) .	0,53 %
S 52 aus Altenberg; einige längliche Körner (0,01 × 0,005 mm) .	0,48 %
S 49 aus Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz; a) einige längliche, allotriomorphe Körner (0,02 × 0,008 mm); b) einige idiomorphe Körner (Ø 0,02 mm)	0,47 %
S 67 aus Gaablaub b. Gottesberg; einige idiomorphe teils korrod. Körner (Ø 0,05 mm)	0,53 %
S 71 aus Hohgiersdorf b. Waldenburg; a) einige allotriomorphe Körner, (0,2 × 0,05 mm); b) sehr viele kleine Körnchen (Ø 0,002 × 0,005 mm)	0,51 %
S 65 aus Kolbnitz, wenige korrod. Einschl. (Ø 0,008 mm)	0,16 %

β) Bournonit⁴⁾ (CuPbSbS₃) fand ich im Bleiglanz

S 51 aus Altenberg b. Schöna; einige allotriomorphe Körner (Ø 0,2 mm)	0,79 %
S 37 aus Altenberg; einige allotriomorphe Körner (Ø 0,3 mm) .	0,48 %
S 50 aus Altenberg; einige allotriomorphe Körner (Ø 0,18 mm) .	0,53 %

c) Zinnmineralien, in keinem Anschliff.

d) Wismutmineralien: Gediegen Wismut⁵⁾ in 3 Anschliffen von folgenden 2 Lagerstätten:

	Wismutgehalt
S 16 aus Rothenzechau b. Landeshut; zahlreiche meist runde Körner a) 0,002—0,005 mm; b) Ø 0,07 mm. . . .	1,281 %

1) Näheres vgl. IIa₃ S. 232.
2) Zeitschr. Krist. 68 (1928) S. 204.
3) Näheres vgl. IIa₃ S. 233.
4) Näheres vgl. IIa₃ S. 233.
5) Näheres vgl. IIa₃ S. 235.

		Wismutgehalt
S 38	aus Rothenzechau; einige rundliche Körnchen (\varnothing 0,002 bis 0,005 mm)	0,803 %
S 49	aus Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz; wenige rundliche Körner (0,003 \times 0,005 mm)	0,046 %
β) Andere deutsche und außerdeutsche Bleiglanze.		
a) Arsenmineralien. a) Arsenkies (FeAsS) im Bleiglanz		Arsengehalt
S 21	aus Dannemora i. Schweden; mehrere idiomorphe Körner (0,02 \times 0,01 mm)	0,43 %
β) Arsenfahlerz ($(\text{Cu,Ag})_3\text{AsS}_3$) im Bleischweif		
S 22	aus Tsumeb, Südwestafrika; einige allotriomorphe Körner ¹⁾ (0,2 \times 0,05 mm)	0,16 %
b) Antimonmineralien. a) Antimonfahlerz ($(\text{Cu,Ag})_3\text{SbS}_3$) in den Anschliffen der folgenden 3 Lagerstätten		Antimongehalt
S 8	aus Freiberg i. Sachsen; wenige korrod. Körner (0,25 \times 0,5 mm)	0,23 %
S 20	aus Příbram i. Böhmen; einige teils rundliche teils gezackte Körner (\varnothing 0,02 mm)	0,97 %
S 53	aus Grund i. Oberharz, „Hilfe Gottes“; einige allotriomorphe Körner (0,01 \times 0,005 mm)	0,63 %
β) Bournonit (CuPbSbS_3) im Bleiglanz		
S 20	aus Příbram i. Böhmen; einige linsenförmige, gerundete Körner (0,25 \times 0,04 mm)	0,97 %
S 4	aus Ems i. Nassau; zahlreiche rundliche Einschlüsse (\varnothing 0,005—0,05 mm)	0,94 %
γ) Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) ²⁾ in den Anschliffen der folgenden Lagerstätten		
S 8	aus Freiberg i. Sachsen; wenige langgestreckte Körner mit gerundeten Umrissen (0,08 \times 0,005 mm)	0,23 %
S 20	aus Příbram in Böhmen; mehrere gerundete Körner (\varnothing 0,15 mm)	0,97 %
c) Zinnmineralien: Zinnstein (SnO_2) ³⁾ fand ich im Bleiglanz		Zinngehalt
S 20	aus Příbram i. Böhmen; einige stark korrod. Körner (\varnothing 0,04 mm)	0,12 %
d) Wismutmineralien. Gediegen Wismut (Bi) in den Anschliffen des Bleiglanzes		Wismutgehalt
S 18	aus Braubach a. Rhein; einige rundliche Körnchen (\varnothing 0,005—0,008 mm)	0,019 %
γ) Bleiglanzkonzentrate von Erzen aus der Umgebung von Freiberg i. Sachsen (Analysen von Hoehne, s. S. 255, chalkographische Untersuchungen von Zimmer (1934)).		

1) Näheres vgl. IIa, S. 232.

2) Näheres vgl. IIa, S. 234.

3) Näheres vgl. IIa, S. 234.

a) Arsenmineralien. Arsenkies (FeAsS) im Bleiglanz		Arsengehalt
F 1 aus Kleinvoigtsberg „Alte Hoffnung Gottes“; einige Körner		0,16 %
F 4 aus Kleinvoigtsberg „Alte Hoffnung Gottes“; einige Körner		0,12 %
F 9 aus Kleinvoigtsberg „Alte Hoffnung Gottes“; wenige Körner		0,07 %
F 2 aus Kleinvoigtsberg „Christbescherung“; wenige Körner		0,03 %

b) Antimonmineralien (6 Proben).

	Silberfahlerz	Pyrargyrit	Polybasit (AgCu) ₃ SbS ₄	Antimon-gehalt %
F 1 aus Kleinvoigtsberg	„	„		0,56
F 2 „ „	„			0,35
F 3 „ „	„	„	„	0,35
F 4 „ „	„	„	„	0,54
F 9 „ „	„	„		0,82
F 5 „ Obergruna	„	„		0,57

c) Zinnmineralien. a) Zinnkies (Cu₃FeSnS₄). β) Zinnstein (SnO₂). Beide zusammen im Bleiglanz

Zinngehalt:
oxyd. sulfid.

F 7 aus Hohentanne; zahlreiche Einschlüsse.	0,14 %	0,56 %.
---	--------	---------

d) Wismutmineralien in keinem Anschliff.

δ) Bleiglanze aus Grund i. Oberharz, Grube Bergwerkswohlfahrt. 30 Proben verschiedener Grubenfundpunkte ergaben:

a) Antimonmineralien. a) Antimonfahlerz. ((Cu, Ag)₃SbS₃) in Bleiglanzen von 10 verschiedenen Fundpunkten:

Kennziffer	Antimongehalt	Kennziffer	Antimongehalt
G 1	0,75 %	G 22	0,51 %
G 21	0,70 %	G 23	0,45 %
G 15	0,58 %	G 26	0,46 %
G 25	0,58 %	G 11	0,40 %
G 2	0,54 %	G 17	0,31 %

Mehrere gerundete Einschlüsse von Antimonfahlerz von meist länglicher Form, wahrscheinlich Reste ehemaliger Gangtrümer, in verdrängten Mineralien (Kupferkies, Siderit usw.) oft bis zu 0,5 mm lang, 0,005—0,008 mm dick, teilweise stark korrodiert. Größere Einschlüsse von Antimonfahlerz (0,25 × 0,05 mm) führten nur die Bleiglanze G 1 und G 11.

β) Bournonit (CuPbSbS ₃) in den Bleiglanzen		Antimongehalt
G 1; wenige unregelmäßig geformte Körnchen (0,01 × 0,004 mm)		0,75 %
G 11; einige rundliche Einschlüsse (Ø 0,3 mm)		0,40 %

b) Arsen-, Zinn- und Wismutmineralien fand ich in den Grunder Bleiglanzen nicht.

3. Identifizierung der beobachteten Einschlüsse.

Arsenmineralien. *a)* Arsenkies (FeAsS). Der Arsenkies war leicht kenntlich an seiner schlechten Polierfähigkeit, seiner großen Härte, dem ausgesprochenen Relief und der im Vergleich zum Bleiglanz leicht gelblichen Farbe. Gegebenenfalls wurden Ätz-¹⁾ und Anisotropieverhalten noch hinzugezogen.

In sämtlichen untersuchten Anschliffen lag Arsenkies in idiomorphen bzw. hypidiomorphen Körnern, meist von der bekannten spitzrautenförmigen Gestalt vor. Diese waren oft vom Bleiglanz randlich mehr oder weniger stark angefressen wie z. B. beim Bleiglanz S 68 von Dürreisen (Altwater) und S 63 von Jannowitz (vgl. Abb. 1).

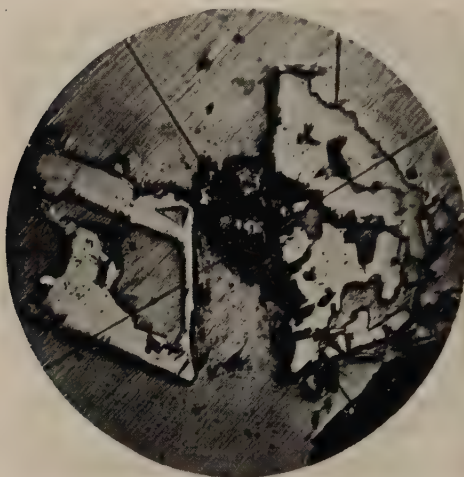


Abb. 1. Jannowitz i. Riesengebirge; Arsenkies (hohes Relief) wird von Bleiglanz verdrängt.

Das Arsenkies also älter als Bleiglanz. Das erweist sich auch dadurch, daß letzterer ersteren vielfach auf Sprüngen durchsetzt.

β) Arsennickelglanz (Gersdorffit, NiAsS). Gersdorffit ließ sich gut polieren, war härter als Bleiglanz und hob sich aus diesem demgemäß durch kräftiges Relief hervor. Reflexionsvermögen stark, Farbe rein weiß mit leicht nach crème neigendem Ton gegen Bleiglanz.

Bei +N verhielt er sich isotrop. Mit HNO_3 sowie mit Bromdampf ließ er sich ätzen, dagegen nicht mit HCl . Auf den Anschliffen wurde häufig die gute und charakteristische Spaltbarkeit // (100) beobachtet (vgl. Abb. 2).

γ) Arsenfahlerz $[(\text{Cu}, \text{Ag})_3\text{AsS}_3]$ ²⁾. Arsenfahlerz verhielt sich chalkographisch gemäß Schneiderhöhn-Ramdohr (1931)); vom Antimonfahlerz unterschied es sich durch den charakteristisch grünen Farbton; auch deutet der analytische Befund (0,16 % As und 0,07 % Sb) auf Arsenfahlerz.

Das Arsenfahlerz tritt im Bleiglanz von Tsumeb, ehemals Deutsch-Südwestafrika, in Form von unregelmäßig begrenzten Körnern auf.

¹⁾ Die Unterscheidung von Arsenkies und Löllingit im PbS ließ sich durch die Ätzung mit $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ gut und sicher durchführen gemäß Neuhaus (1933) S. 43.

²⁾ Vgl. Anm. 3 S. 229

Es dringt in die spärlich vorhandene Zinkblende ein, wird dagegen vom Bleiglanz auf Haarrissen durchzogen. Arsenfahlerz also älter als Bleiglanz.

Antimonmineralien. *a)* Antimonfahlerz $[(\text{Cu}, \text{Ag})_3\text{SbS}_3]$. Dieses Erz ließ sich gut polieren und war deutlich härter als der Bleiglanz, gegen den es sich reliefmäßig noch leicht heraushob. In Luft erschien es grau mit olivbraunem Farbton, der bei den Anschliffen der verschiedenen Vorkommen etwas wechselte. Reflexionsvermögen mäßig; völlig isotrop; ätzbar nur mit Königswasser. Gegen Bleiglanz hob sich Antimonfahlerz besonders durch seinen olivbraun-grauen Farbton ab.

In den untersuchten Schliffen lag dieses Erz meist in Form von unregelmäßig gerundeten Körnern vor, und zeigte sich besonders gern in der Nähe von Kupferkieseinschlüssen, wobei sich verschiedentlich feststellen ließ, daß es härter war als dieser. Teils idiomorph fand es sich in den Bleiglanzen S 67 aus Gaablauf bei Gottesberg und S 49 aus Nieder-Ludwigsdorf bei Görlitz (vgl. Abb. 3 und 4). Das „Silberfahlerz“ (Freibergit) in den Bleiglanzen S 8 aus Freiberg in Sachsen und S 20 aus Příbram wies einen mehr

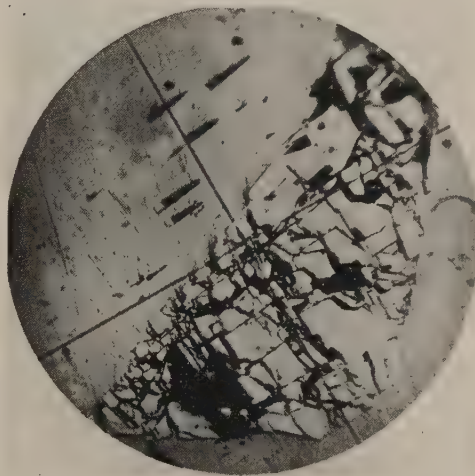


Abb. 2. Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz; Gersdorffit, idiomorph (starkes Relief) wird von Bleiglanz korrodiert.

gelbbraunen Farbton als die übrigen Antimonfahlerze auf. Über die Altersverhältnisse von Fahlerz zu Bleiglanz vgl. II a₄ S. 235 ff.

β) Bournonit (CuPbSbS_3) . Bournonit war ausgezeichnet polierbar; Relief im Kontakt mit Bleiglanz wenig kräftiger als dieser; gutes Reflexionsvermögen, Farbe weiß, gegen Bleiglanz leicht grünlichblau; ätzbar mit Königswasser, nicht mit KOH; zum Unterschied von Bleiglanz und Fahlerz (vgl. Abb. 5) deutlich anisotrop.

In den untersuchten Anschliffen trat Bournonit meist in größeren unregelmäßig gerundeten Einschlußmassen auf. In dem Bleiglanz G 1 und G 11 von Grund im Oberharz und S 51, S 37, S 50 von Altenberg bei Schönauf (vgl. Abb. 5) grenzte er an Fahlerz und Bleiglanz. Hier nicht wiedergegebene Anschliffstellen zeigten deutlich, daß Fahlerz von Bournonit und dieser wieder von Bleiglanz verdrängt wird.

Altersfolge für beide Lagerstätten also: Fahlerz älter als Bournonit älter als Bleiglanz.

γ) Dunkles Rotgültigerz (Pyrargyrit Ag_3SbS_3). Pyrargyrit war erkennbar an seiner guten Polierfähigkeit, an der deutlich blauweißen Reflexionsfarbe, seiner im Vergleich zu Bleiglanz geringeren Härte und durch die starken Anisotropieeffekte bei $+N$, wobei die charakteristischen rubinroten Innenreflexe fast stets sichtbar wurden. Ätzung mit HNO_3 negativ, mit KOH positiv.

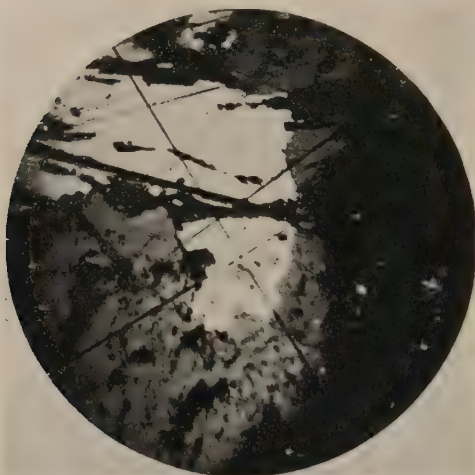


Abb. 3. Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz; Antimonfahlerz (grau) wird von Bleiglanz (weiß) verdrängt.

Im Bleiglanz S 8 von Freiberg in Sachsen durchsetzte er in feinen Trümmern die darin vorhandenen Fahlerzeinschlüsse, im Bleiglanz S 20 aus Příbram fand er sich in unregelmäßig runden und gelappten Formen

mit nicht sicher entscheidbarem Verband zum Bleiglanz.

Zinnmineralien. α) Zinnstein (SnO_2). Zinnstein ließ sich erst nach sehr langem Feinschleifen einigermaßen kratzerfrei polieren und behielt auch dann noch eine narbige Oberfläche. Er hob sich gegen Bleiglanz durch sein sehr starkes Relief ab. Reflexionsfarbe grau, gegen Zinkblende etwas dunkler. Bei $+N$ erschien er deutlich anisotrop, wobei gelbbraune und weiße Innenreflexe sichtbar wurden. Ätzung nur durch naszierenden Wasserstoff.

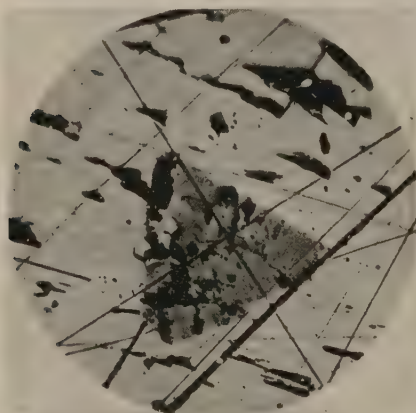


Abb. 4. Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz; idiomorpher Einschuß von Antimonfahlerz im Bleiglanz; im Fahlerz Einschuß von Gersdorffit (weiß) und 2 Einschlüsse von Kupferkies (dunkler).

Im Bleiglanz S 20 (Příbram) trat Zinnstein in unregelmäßig geformten Einschlüssen mit teils eckigen, teils gerundeten Umrissen auf. Es dürfte sich hier um aus der angrenzenden Zinkblende stammende Verdrängungsreste handeln.

β) Zinnkies ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Zinnkies wurde in keinem Falle gefunden. Nach Schneiderhöhn-Ramdohr (1931 S. 478) soll er in Rothenzechau vorkommen.

Wismutmineralien. a) Gediegen Wismut (Bi). Das gediegene Wismut war zu erkennen an seiner guten Polierfähigkeit, seiner geringen Härte im Vergleich zum Bleiglanz, seiner leuchtend weißen Farbe mit deutlichem Stich nach crème und seinem auffallenden, starken Reflexionsvermögen, wodurch es sich trotz seiner geringen Härte in den Bleiglanzanschliffen leicht auffinden ließ. Eine Verwechslung mit gediegen Silber wurde durch die deutliche Anisotropie ausgeschlossen.

In den untersuchten Anschliffen zeigten die Wismuteinschlüsse meist rundliche, isometrische, ab und zu unregelmäßig gezackte Formen. Im Bleiglanz S 16 von Rothenzechau konnte ich auch einige idiomorphe Körner mit unvollständig sechseckigem Querschnitt feststellen.

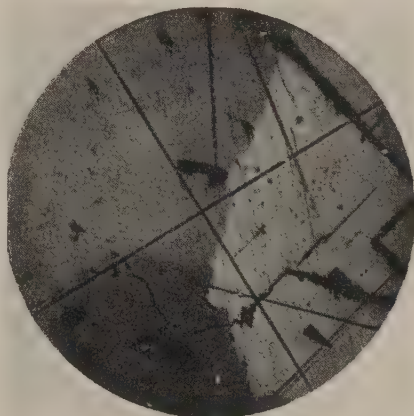


Abb. 5. Altenberg b. Schönaue; Fahlerz (dunkel), Bournonit (heller), Bleiglanz (weiß).

4. Beschreibung einiger wichtiger Anschliffe.

Während der vorige Abschnitt recht summarisch und knapp die Anschliffverhältnisse von einzelnen Beispielen ohne Besonderheiten enthält, sollen hier einzelne ungewöhnlichere Anschliffe zur Besprechung kommen.

Bleiglanz S 45, Haselbach bei Rothenzechau. Er stammt wahrscheinlich¹⁾ aus Erzgeröllen des Kulmkonglomerats, enthält an der Anschliffstelle (vgl. Abb. 6) zahlreiche Einschlüsse von Pyrit (P) und Zinkblende (Z), beide offensichtlich älter als der Bleiglanz, wie häufige Durchtrümmerungen und Korrosion zeigen. Die Zinkblende führt vereinzelt rundliche Einschlüsse von Kupferkies; im Bleiglanz finden sich ferner Relikte von Arsenkies (im Anschliffbilde nicht erkennbar); beide von Bleiglanz stark angefressen. Als weitere Verunreinigungen führt der Schliff unregelmäßig geformte größere Partien von Antimonfahlerz (vgl. Abb. 6). Dieses findet sich teils auf korro-

¹⁾ Dieses Stück verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Betriebsleiter Dipl.-Ing. Herpel (Rothenzechau), der die Ansicht äußerte, daß es aus dem Kulmkonglomerat stammte.

dierter Zinkblende aufzementiert, teils im frischen Kontakt mit Bleiglanz. Das Bild läßt erkennen, daß Fahlerz jünger ist als Zinkblende aber älter als Bleiglanz, von dem es teils resorbiert, teils als kleine Körnchen umschlossen wurde. Altersfolge mithin: Zinkblende älter Fahlerz älter Bleiglanz.

Die Einstufung der älteren Erze, Pyrit und Arsenkies, war auf Grund der vorliegenden Probe nicht mit Sicherheit zu treffen und muß einer Spezialuntersuchung vorbehalten bleiben.

Bleiglanze S 51, S 37, S 52, S 50 aus Altenberg bei Schöna. Im Bleiglanz finden sich Einschlüsse von Arsenkies,

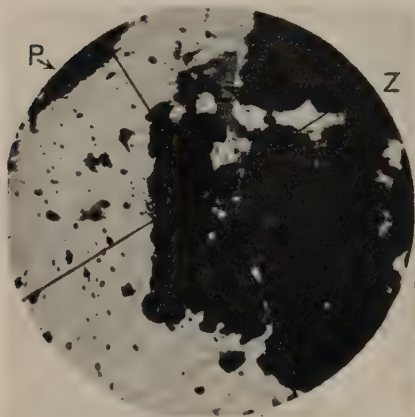


Abb. 6. Haselbach b. Landeshut; Zinkblende (rechts, dunkel), Fahlerz (Mitte, heller) wird von Bleiglanz (weiß) verdrängt; im PbS Korrosionsreste von Pyrit (links oben).

Pyrit, Zinkblende, Kupferkies und Fahlerz, die sämtlich vom Bleiglanz korrodiert werden und somit älter sind. Da Kupferkies von Fahlerz durchtrümt und letzteres wieder von dem Bleiglanz resorbiert wird, so folgt: Kupferkies älter als Fahlerz älter als Bleiglanz.

In einigen anderen Partien fanden sich im Bleiglanz gemäß der metamorphen Textur des Handstückes Einschlüsse von gestreckten und zerrissenen Pyrit- und Zinkblende- (S 50), sowie von idiomorphen, teils wenig korrodierten Arsenkies-individuen ($0,04 \times 0,005$ mm) und stark korrodierte Fahlerz-

reste. Wiederum ergibt sich also, daß Bleiglanz jünger ist als alle genannten Mineralien.

Die Bleiglanzproben S 51, S 37, S 50 führten neben Fahlerzeinschlüssen auch Einschlüsse von Bournonit, die ebenfalls vom Bleiglanz durchtrümt und angefressen und somit gleichfalls älter sind als dieser. Erzfolge also: Bleiglanz jünger als Bournonit jünger als Fahlerz jünger als alle übrigen Erze.

Bleiglanz S 71 Hohgiersdorf bei Waldenburg in Schlesien. Neben idiomorphen Einschlüssen von Pyrit ($\varnothing \sim 0,1$ mm) und teils idiomorphem, teils korrodiertem Arsenkies ($\varnothing \sim 0,02$ mm) erscheinen Entmischungen von Fahlerz und Kupferkies im Bleiglanz, in deren Mitte sich oft ein stark angefressenes Körnchen Arsenkies befindet, während der Kupferkies einen Kranz von rundlichen Ein-

schließen um das Fahlerz bildet (vgl. Abb. 8). Die Entmischung geht einmal aus der Eutektstruktur (vgl. Abb. 8) hervor, wobei Kupferkies stets Fahlerz umsäumt, also wohl etwas später als Fahlerz entmischte wurde; zum anderen deuten die ausgezeichnet sauberen und darum teils relieflos erscheinenden Grenzen auf diese Genese hin.

Bleiglanz S 67, Gaablau bei Gottesberg. Dieser Bleiglanz führt größere, teils hypidiomorphe Einschlüsse von Antimonfahlerz, die hin und wieder von Bleiglanz feinst durchtrümmert werden. Im Fahlerz finden sich ferner Einschlüsse von Kupferkies mit nicht durchsichtigem Verband. Also: Bleiglanz jünger als Fahlerz.

Bleiglanz S 63, Jannowitz im Riesengebirge. Es finden sich Einschlüsse von stark korrodiertem Pyrit, sowie solche von stark korrodiertem und quergebrosenem Arsenkies, ferner Einschlüsse von Kupferkies und Antimonfahlerz. Letztere bilden teils deutliche Eutektstrukturen (Abb. 7b), teils finden sie sich in unzähligen kleinsten, rundlichen Einschlüssen im Bleiglanz verteilt (Abb. 7a). Es handelt sich auch hier offenbar um eine Entmischung von Fahlerz aus Bleiglanz.

Bleiglanz S 49, Nieder-Ludwigsdorf bei Görlitz. Er enthält idiomorphe Pyritkörner und ebenfalls idiomorphe, teils korrodierte Einschlüsse von Gersdorffit, in dessen zahlreiche Spaltrisse er eindringt. Beide Erze sind sicher älter als der Bleiglanz. Letzterer beherbergt ferner teils rundliche, teils gezackte Relikte von Antimon-

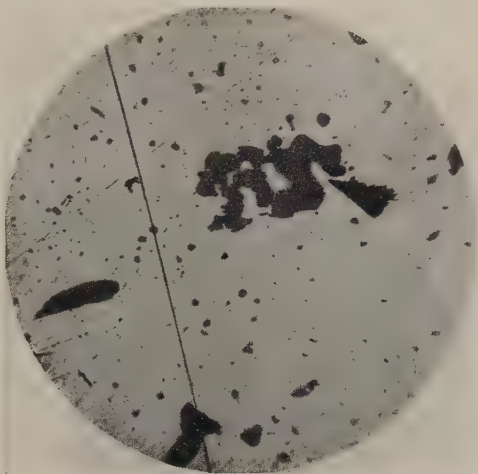


Abb. 7a. Jannowitz i. Riesengebirge; Antimonfahlerz (dunkler), feine Tröpfchen und größere Entmischungspartien im Bleiglanz.

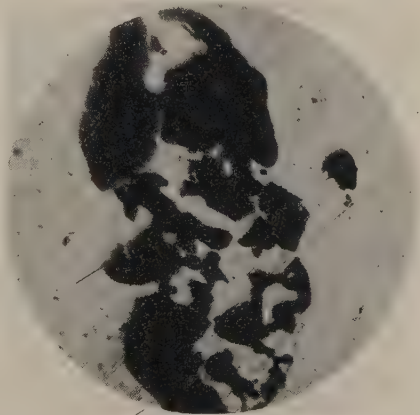


Abb. 7b. Jannowitz; Antimonfahlerz (dunkel); Entmischungsstruktur im Bleiglanz.

fahlerz, die verschiedentlich Einschlüsse von Kupferkies führen. Kupferkies ist also älter als Fahlerz. Andererseits findet sich Kupferkies in spaltrißähnlichen geraden Trümmern im PbS und täuscht somit ein jüngeres Alter vor. Bei sorgfältiger Untersuchung erwies er sich jedoch ausnahmslos als älter. Kupferkies und Fahlerz wiederum werden von Spaltrissen und vom Rande aus von Kupferindig, Kupferglanz und Bornit verdrängt. Die Fahlerzeinschlüsse sind teils idiomorph (vgl. Abb. 4) und enthalten

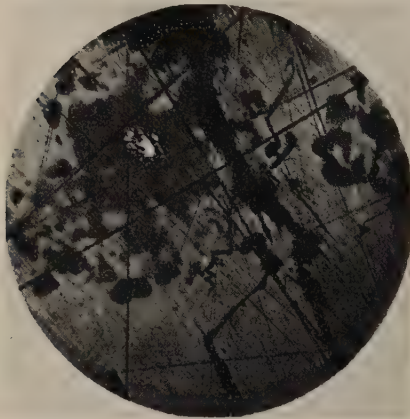


Abb. 8. Hohgiersdorf b. Waldenburg; Entmischung von Fahlerz (grau) und Kupferkies (dunkler) im Bleiglanz (heller). Mitten im Fahlerz Arsenikiesrelikt (weiß, stark reflektierend).

gelegentlich Einlagerungen von Gersdorffit und Kupferkies. Sie sind zweifelsohne älter als Bleiglanz.

Im Bleiglanz beobachtete ich sehr vereinzelt einige winzige ($\varnothing \sim 0,003$ mm) Einschlüsse von gediegen Wismut.

Bleiglanz S r6, Rothenzechau, Kreis Landeshut. Er enthält Verdrängungsreste von Zinkblende und wird oft netzartig von Kupferkies durchzogen. Häufig finden sich im Kupferkies „Zinkblendesternchen“, die nach Schneiderhöhn ein Anzeichen für heißthermale Bildung sind. Hin und

wieder treten im Bleiglanz zahlreiche rundliche Körnchen von gediegen Wismut in einzelnen recht geradlinigen, einander parallelen Zügen auf, woraus geschlossen werden darf, daß diese Zufuhrkanäle Bleiglanzspaltrisse waren.

In einzelnen Anschliffpartien findet sich Wismut in größeren allotriomorphen Einschlüssen im Bleiglanz als Hohlraumfüllung; es ist somit offenbar jünger als Bleiglanz. An die kleinen Einschlüsse von Wismut grenzen ebenfalls sehr kleine ($\varnothing \sim 0,005$ mm), neben Wismut grau erscheinende Körnchen, die vielleicht als Wismutglanz anzusprechen sind.

Bleiglanz S 38 aus Rothenzechau, Kreis Landeshut. Dieser Bleiglanz umschließt Verdrängungsreste von Magnetkies, sowie Verdrängungsreste von Zinkblende mit tröpfchenförmigen Entmischungskörpern von Kupferkies und Magnetkies¹⁾, die in streng parallelen Zügen angeordnet sind. Im übrigen erscheint der Blei-

¹⁾ Die von Petraschek (1933) angegebene Sukzession gilt hier also nicht.

glanz auf den Anschliffen sehr rein. Wismutkörnchen enthält er in bedeutend geringerer Anzahl als PbS S 16; sie sind auch hier wieder nach parallelen Linien angeordnet. In einem Anschliff fand ich einige idiomorphe Körner Arsenkies mit spitzrautenförmigem Querschnitt.

Ausweislich der Analysen (vgl. S. 223) enthält dieser Bleiglanz 0,8% Bi, also sehr viel. Außer den wenigen gediegen Wismutkörnern muß also Wismut noch in irgendeiner anderen Form im Bleiglanz enthalten sein, sei es submikroskopisch oder gröber. Ich beobachtete nun in nahezu allen Schliffen dieses Vorkommens eine Anzahl von stäbchen- bis langlinsenförmigen, teilweise schwalbenschwanzartig an den Enden aufgespaltenen Teilchen ($0,005 \times 0,002$ mm) sowie kammartig aufgeblätterte Aggregate derselben Phase (weicher PbS, stark anisotrop bei +N, teils leicht grau gegen Bleiglanz, teils lebhafter reflektierend mit Anklang an die Reflexionsfarbe des Wismuts). Es dürfte sich wohl um Wismutglanz handeln.

Die außerschlesischen Vorkommen sind in erster Linie als

Vergleichsmaterial gedacht, und es sollen daher hier nur die Grunder Bleiglanze eingehender behandelt werden.

Bleiglanze der Grube „Bergwerkswohlfahrt“, Grund (Oberharz). In den Anschliffen der Bleiglanzproben aus der Grube „Bergwerkswohlfahrt“, Grund im Oberharz, fand ich einige stark korrodierte Körner von Pyrit (G 1, 3) und Zinkblende (G 9, 11, 14, 18, 20, 21, 23, 25, 26, 27) neben Einschlüssen von quarziger (G 1, 2, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 14, 19, 20, 22, 23, 24, 26) und karbonatischer Gangart (G 16, 17, 18, 24, 25, 27) in wechselnder Menge. Einige Anschliffproben zeigten auch rundliche Verdrängungsreste von Kupferkies (G 1, 3, 5, 9, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 27) und trumartige Reste von Fahlerz. Letztere sind oft treppenartig (Abb. 9) verlaufend (G 1) und erwecken zunächst den Anschein, als ob das Fahlerz auf Spaltrissen des Bleiglanzes in diesen eingedrungen sei. Bei eingehender Betrachtung zeigt sich jedoch, daß die zickzackförmigen Fahlerztrümer nicht rechtwinklig, sondern stets stumpf- bzw. spitzwinklig sind. Es liegt also der Gedanke nahe, daß an Stelle des Blei-

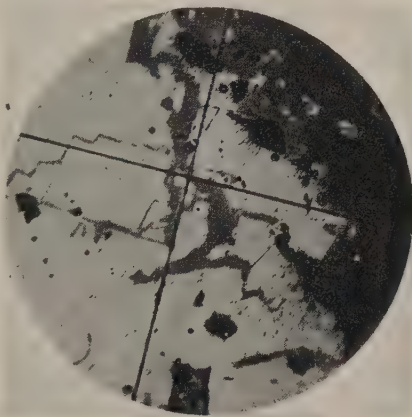


Abb. 9. Grund i. Oberharz, Grube Bergwerkswohlfahrt, Fahlerz (grau) wird von Bleiglanz (weiß) verdrängt; Spaltausfüllung eines von Bleiglanz verdrängten Minerals.

glanzes ursprünglich ein rhomboedrisches, also wohl karbonatisches Mineral vorgelegen hat, in dessen Spaltrisse das Fahlerz eindrang und welches später von Bleiglanz vollständig verdrängt wurde, während die Fahlerztrümer nur stellenweise vom Bleiglanz angegriffen und dadurch unterbrochen wurden. Hiernach ist also Fahlerz älter als Bleiglanz.

In den Anschliffen der Bleiglanze G I und G II fand ich Einschlüsse von Bournonit. Im Bleiglanz G I war er nur sehr spärlich vorhanden und füllte stellenweise Lücken in Fahlerztrümmern aus. Im Bleiglanz G II lag er in größeren unregelmäßig geformten Ein-

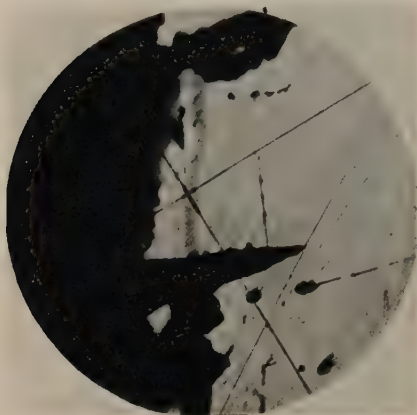


Abb. 10. Altenberg b. Schönaue; Bleiglanz (weiß) verdrängt Fahlerz (hellgrau) und Zinkblende (dunkler); daneben Einschlüsse von Gangart (schwarz).

schlüssen vor und füllte Spalten im Fahlerz aus. Die Bournonittrümer setzten sich im angrenzenden Bleiglanz fort und wurden von ihm oft quer durchbrochen. Demnach ist Bournonit hier offenbar jünger als Fahlerz und älter als Bleiglanz.

Diese Untersuchungsergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von v. Scotti (1923) überein, daß in den Oberharzer Erzgängen Bleiglanz den Kupferkies, Zinkblende, Quarz, Pyrit, Kalkspat und Siderit verdrängt. Das von ihm aufgestellte Schema der Mineralsukzession würde

also lauten: $\text{FeS}_2 - \text{FeCO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3 - \text{ZnS} - \text{CuFeS}_2 - (\text{Cu, Ag})_3\text{SbS}_3 - \text{CuPbSbS}_3 - \text{PbS} - \text{BaSO}_4$.

b) Zusammenfassende Betrachtung und Folgerungen.
1. Menge und Verteilungsweise von As, Sb, Sn, Bi a) in den untersuchten Bleiglanzen. Betrachten wir die Bleiglanze der beiden schlesischen Gebiete zunächst hinsichtlich der Menge ihrer in vorliegender Arbeit bestimmten Nebenbestandteile Arsen, Antimon, Zinn und Wismut, so zeigt sich nach den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen, daß diese Metalle in den oberschlesischen Bleiglanzen abgesehen von Spuren, nur selten enthalten sind. Anders in den niederschlesischen Vorkommen. In den untersuchten Proben dieses Gebietes fand sich Antimon als steter Begleiter des Bleiglanzes und zwar in einem Gehalt vor, der 0,1% öfter beträchtlich überschritt (vgl. Tab. III). Dagegen traten Arsen, Zinn und Wismut auch hier

nur gelegentlich in merkbarer Menge als Begleitmetalle auf (vgl. Tab. II, IV, V).

Im allgemeinen fand sich Arsen in solchen Bleiglanzen, die von Erzlagerstätten stammten, auf denen auch Arsenerze in größeren Mengen auftraten, wie z. B. in Rothenzechau und Altenberg. Bemerkenswert war aber, daß ein Bleiglanz (S 42), der aus der ergiebigen Arsen-erzgrube „Reicher Trost“ bei Reichenstein stammte, kein Arsen enthielt. Im folgenden sind die schlesischen Bleiglanze besonders zusammengestellt, in denen nach den hier vorliegenden Untersuchungen Arsen gefunden wurde.

Die folgende Tabelle zeigt, daß in den niederschlesischen Bleiglanzen mit mehr als 0,05 % As stets Arsenminerale gefunden wurden. Anders in Oberschlesien, worauf später noch einzugehen ist (vgl. II b₃ S. 261).

Im Gegensatz zum Arsen, das nur in den in Tabelle II aufgeführten schlesischen Bleiglanzen auftrat und auch meist in den anderen untersuchten Bleiglanzproben fehlte (vgl. Tabelle I S. 222—227), fand sich Antimon als stetiger und reichlicher Begleiter im Bleiglanz der niederschlesischen Vorkommen und war auch mit Ausnahme der ober-schlesischen sowie der Bleiglanze S 9 aus Příbram in Böhmen¹⁾, S 55 aus Bleiberg in Kärnten und

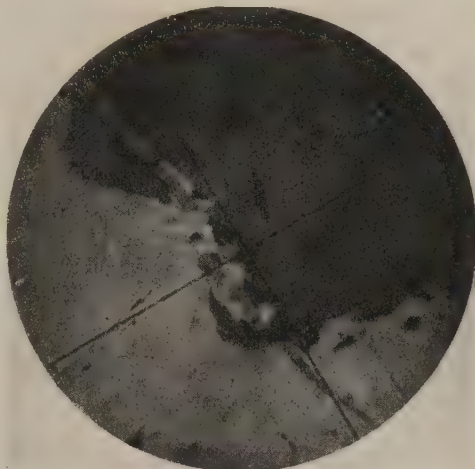


Abb. 11. Altenberg b. Schönau; Fahlerz (grau, Mitte) durchtrümmert Kupferkies (dunkler) und wird von Bleiglanz (heller) verdrängt.

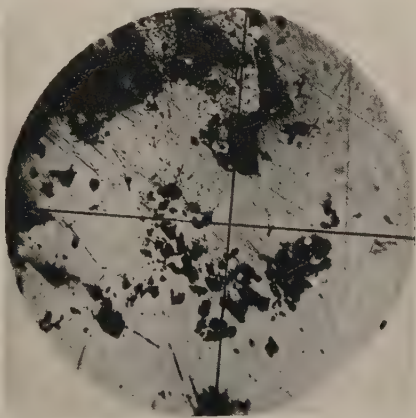


Abb. 12. Rothenzechau b. Landeshut; gediegen Wismut (weiß, stark reflektierend); Einschlüsse im Bleiglanz (hell); daneben Einschlüsse von Gangart; (schwarz).

¹⁾ Dieser Bleiglanz enthielt nach meinen Untersuchungen einen ausnahmsweise hohen Gehalt an Verunreinigungen und nur 80,71 % Pb, was 93,23 % PbS

Tabelle II. Arsenmineralien.

Kz.	Fundort	Mittelwert % As	b. d. chalkograph. Untersuchg. gef. Arsenmineralien	auf gleicher Lagerstätte vork. As-Min. ¹⁾
S 68	Dürrseifen/Altwater, Barbara	1,58	Arsenkies	Arsenkies
S 49	Nd. Ludwigsdorf bei Görlitz, Maximilian	0,91	Gersdorffit	
S 69	Jauernig i. B.	0,33	Arsenkies	Arsenkies
S 45	Haselbach Krs. Landes- hut, „Goldgrube“	0,29	Arsenkies	
S 34	Trzebionka b. Chrzanów	0,09	—	Jordanit
S 71	Hohgiersdorf b. Wal- denburg, St. Georg	0,07	Arsenkies	Schwarzgraben b. Dittmannsd. : Rotnickelkies u. Speiskobalt
S 51	Altenberg b. Schöna, u, Arnoldschacht	0,06	Arsenkies	Arsenkies Pittizit
S 58	Schreiberhau, Großer Friedrich	0,05	—	
S 67	Gaablau b. Gottesberg, Fridoline	0,05	—	Arsenkies
S 63	Jannowitz i. Rsgb. Versuch im Buch- walde	0,05	Arsenkies	Kupferberg: Arsen, Arsenkies, Mimetesit, Rot- nickelkies, Prou- stit, Speiskobalt, Chloantit, Xan- thokon, Tennantit
S 38	Rothenzechau, Evelinensglück	0,03	Arsenkies	Arsenkies Löllingit
S 70	Querbach im Iserge- birge, St. Maria-Anna	0,02	—	Glanzkobalt Safflorit, Arsen- kies, Löllingit
S 52	Altenberg, Arnoldschacht	0,02	Arsenkies	s. o.
S 37	Altenberg Arnoldschacht	0,02	Arsenkies	s. o.
S 16	Rotenzechau b. Landes- hut, Evelinens Glück	0,02	—	Arsenkies Löllingit
S 50	Altenberg, Arnoldschacht	0,01	Arsenkies	s. o.

S 26 aus Joplin, Vereinigte Staaten von Amerika, in allen übrigen hier untersuchten deutschen und außerdeutschen vorhanden.

entspricht. Unterm Mikroskop zeigte er Einschlüsse von Quarz, Eisenkies und Zinkblende.

¹⁾ Nach Traube (1888), Sachs (1906), Pietzsch (1909), Stauffacher (1915).

Die oberschlesischen Bleiglanze der „hydrometasomatischen Erz-lagerstätten“ (vgl. auch Beyschlag 1914 S. 248), von denen nur ein einziger der hier untersuchten Bleiglanze einen überdies sehr geringen Antimon-gehalt von 0,04 % aufwies, enthielten im übrigen Antimon nur spurenweise (0,01—0,02 %). Näheres vgl. Tabelle I, S. 222.

Es folgt eine Aufstellung der Ergebnisse aller hier untersuchten schlesischen Bleiglanze, soweit sie Antimon führten.

Tabelle III. Antimonmineralien.

Kz.	Fundort	Mittel- wert % Sb	b. d. chalkograph. Untersuchg. gef. Antimonmine- ralien	auf gleicher Lagerstätte vork. Sb-Min.
S 45	Haselbach Krs. Landes- hut, „Goldgrube“	0,79	Antimonfahlerz	
S 51	Altenberg b. Schönau, Arnoldschacht	0,79	Antimonfahlerz, Bournonit	Antimonit, Antimonfahlerz, Bournonit, Boulangerit, Epiboulangerit s. Kupferberg
S 63	Jannowitz i. Rsgb., Versuchung im Buch- walde	0,61	Antimonfahlerz	s. o.
S 50	Altenberg, Arnoldschacht	0,53	Antimonfahlerz, Bournonit	Antimonfahlerz, Bournonit, Boulangerit
S 67	Gaablau b. Gottesberg, Fridoline	0,53	Antimonfahlerz	Antimonfahlerz
S 71	Hohgiersdorf, St. Georg	0,51	Antimonfahlerz	Bournonit,
S 52	Altenberg, Arnoldschacht	0,48	Antimonfahlerz	Antimonfahlerz
S 37	Altenberg, Arnoldschacht	0,48	Antimonfahlerz, Bournonit	s. o.
S 49	Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz, Maximilian	0,47	Antimonfahlerz	Antimonfahlerz
S 68	Dürseifen i. Altvater, Barbara	0,33	—	
S 47	Berbisdorf b. Hirsch- berg, Kapellenberg	0,28	—	
S 38	Rothenzschau b. Lan- deshut, Evelinensglück	0,24	—	Antimonglanz Antimonfahlerz
S 35	Lampersdorf i. Eulen- geb., Friedrich von Thielau	0,19	—	s. Silberberg
S 3	Kolbnitz b. Jauer, Max-Emil	0,18	—	Antimonfahlerz
S 65	Kolbnitz, Henriette	0,16	Antimonfahlerz	Antimonfahlerz
S 69	Jauernig i. B.	0,15	—	

Fortsetzung der Tabelle III.

Kz.	Fundort	Mittelwert % Sb	b. d. chalkograph. Untersuchg. gef. Antimon- mineralien	auf gleicher Lagerstätte vork. Sb-Min.
S 43	Arnsberg b. Schmiede- berg, Redensglück	0,15	—	
S 56	Steinkunzendorf im Eulengebirge, Augusta	0,12	—	
S 60	Zuckmantel, Blauer Stollen	0,12	—	
S 48	Harrachsdorf i. Rsgb.	0,12	—	
S 61	Kohlau b. Gottesberg	0,11	—	Antimonfahlerz
S 46	Silberberg, Mannsgrund	0,11	—	Antimonfahlerz (Spitzberg)
S 41	Leuthen b. Landeck, Neuer Philipp	0,10	—	
S 64	Seiffersdorf b. Schönau, Uechtritz	0,09	—	s. Kupferberg
S 39	Oberweistritz, Talsperre	0,09	—	Antimonfahlerz Antimonit (Beate)
S 70	Querbach im Iser- gebirge, St. Maria-Anna	0,09	—	
S 36	Kupferberg, Mittelfeld	0,07	—	Antimonit, Antimonfahlerz Polybasit, Stephanit
S 6	Gottesberg, Gottlobgang	0,07	—	Antimonfahlerz
S 54	Dittmannsdorf, Gold- ner Wald	0,06	—	Antimonfahlerz
S 62	Jannowitz i. R., Dorothea	0,06	—	s. Kupferberg
S 40	Rudelstadt b. Kupfer- berg, Stollen am Bober	0,06	—	s. Kupferberg
S 16	Rothenzechau, Evelinensglück	0,05	—	Antimonit Antimonfahlerz
S 58	Schreiberhau, Großer Friedrich	0,05	—	
S 66	Breitenhain, Krs. Schweidnitz, Fuchsglück	0,05	—	s. Oberweistritz
S 32	Miechowitz O.-S.	0,04	—	Meneghinit, (Dtsch-Blei- scharley-Grube)
S 57	Bärsdorf b. Walden- burg, Bergsegen	0,04	—	Antimonfahlerz
S 42	Reichenstein, Reicher Trost	0,04	—	Antimonit

Die Erzlagerstätten, von denen Bleiglanzproben nach den hier erhaltenen Analysenergebnissen (nicht-oxydisch gebundenes) Zinn enthielten, liegen fast alle auf einem kleinen Gebiet am Ostrand des Riesengebirges. Es sind in der Hauptsache die Lagerstätten von Rothenzechau, Kupferberg-Jannowitz und Altenberg. Der Bleischweif von Haselbach (S 45), der ebenfalls Spuren von Zinn enthielt, stammt aus Erzgeröllen des Kulmkonglomerates (vgl. S. 235), deren Herkunft unbekannt ist. Kleine Mengen Zinn wurden außerdem in schlesischen Bleiglanzen nur noch gefunden: 1. im Bleiglanz aus Hohgiersdorf bei Waldenburg (S 71), 2. im Bleiglanz aus Zuckmantel im Altvater (S 60).

Auch in den übrigen deutschen und außerdeutschen Bleiglanzen, die hier untersucht wurden, fand sich Zinn im allgemeinen nur selten. Eine Ausnahme machten dabei die Bleiglanze aus der Umgebung von Freiberg in Sachsen (vgl. S. 255), in denen, soweit sie für diese Untersuchung zur Verfügung standen, fast regelmäßig Zinn gefunden wurde, und die darin den zinnführenden schlesischen Bleiglanzen von den Lagerstätten des Riesengebirgsgranites ähneln. In den Anschliffen der hier untersuchten Bleiglanze des Freiburger Gebietes fanden sich an Zinnmineralien teils Zinnstein, teils Zinnkies als Einschlüsse (vgl. S. 231). In Rothenzechau¹⁾ wie auch in Kupferberg ist Zinnstein gefunden worden²⁾. Über ein Vorkommen von zinnhaltigen Mineralien in Altenberg bei Schönau finden sich keine Angaben in der Literatur. Bei Konzentratanalysen Kupferberger Erze ist ein Zinngehalt von 0,08; 0,09 und 0,10% festgestellt worden³⁾.

Da bei der mikroskopischen Untersuchung der Anschliffe von zinnhaltigen Bleiglanzen der genannten schlesischen Lagerstätten Zinnmineralien bisher nicht gefunden werden konnten, so bleibt noch die Frage offen, in welcher Form das Zinn hier auftritt¹⁾.

Die nachfolgende Tabelle IV bringt die Ergebnisse der hier untersuchten schlesischen Bleiglanze, in denen Zinn gefunden wurde.

Auch das Vorkommen von Wismut in den untersuchten schlesischen Bleiglanzen beschränkt sich im wesentlichen auf die Erzlagerstätten, die am Riesengebirgskontakt liegen. Wismutmineralien in makroskopischen Mengen sind als Seltenheit in Schlesien nur von den Lagerstätten Schmiedeberg (gediegen Wismut und Wismutglanz) und Kupferberg (gediegen Wismut und Tetradymit) in der Literatur bekannt. Bei Konzentratanalysen Kupferberger Erze wurde

¹⁾ Schneiderhöhn gibt Rothenzechau als Fundort für Zinnkies an; Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, 2. Bd., S. 478 (1931).

²⁾ Traube, Die Minerale Schlesiens.

³⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. O. Eisentraut.

Tabelle IV. Zinnmineralien.

Kz.	Fundort	Mittelwert % Sn sulfid. geb.	b. d. chalkograph. Untersg. gef. Zinnmineralien	auf gleicher Lagerstätte vork. Sn-Min.
S 51	Altenberg b. Schönauf, Arnoldschacht	0,05	—	
S 52	Derselbe	0,05	—	
S 37	Derselbe	0,04	—	
S 50	Derselbe	0,02	—	
S 63	Jannowitz i. Rsgb., Versuchung im Buch- walde	0,02	—	(s. Kupferberg)
S 16	Rothenzschau Kreis Landeshut, Evelinens- glück	0,02	—	Zinnstein
S 38	Derselbe	0,02	—	Zinnstein
S 71	Hohgiersdorf b. Waldenburg, St. Georg	0,02	—	
S 60	Zuckmantel i. Altvater, Blauer Stollen	0,01	—	
S 45	Haselbach, Kreis Landeshut, „Goldgrube“	0,01	—	
S 36	Kupferberg, Mittelfeld	0,01	—	Zinnstein

ein Wismutgehalt von 0,038, 0,079, 0,003 % festgestellt¹⁾). Im Bleiglanz von Altenberg und im Arsenfahlerz von Kupferberg fand Petraschek (1933 S. 36) mikroskopische Einschlüsse von gediegen Wismut. Spuren von Wismut (0,001—0,002 %) wurden in den schlesischen Bleiglanzen S 71, S 70, S 6, S 57, S 56, S 54, S 46, S 47, S 35 und S 3 nachgewiesen. In allen anderen hier untersuchten deutschen und außerdeutschen Bleiglanzen trat Wismut ebenfalls nur gelegentlich auf (s. Tabelle V).

Es ist jetzt zu erörtern, in welcher Form die angeführten Mengen von As, Sb, Sn, Bi im Bleiglanze vorliegen.

In allen Fällen, in denen mikroskopisch sichtbare Einschlüsse von As-, Sb-, Sn-, Bi-Mineralien im Bleiglanz gefunden wurden, ist ihre Verteilungsweise somit zum wenigsten zu einem Teile geklärt. Es liegen mechanische Einlagerungen von mikroskopischen Dimensionen vor. Ungeklärt bleiben jedoch alle übrigen Fälle. Zu ihrer Deutung sind folgende Möglichkeiten zu erörtern: Arsen, Antimon, Zinn und Wismut können im Bleiglanz vorliegen als:

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. O. Eisentraut.

Tabelle V. Wismutmineralien.

Kz.	Fundort	Mittelwert % Bi	b. d. chalkograph. Untersuch. gef. Wismut- Mineralien	auf gleicher Lagerstätte vork. Bi-Min.
S 16	Rothenzechau Kreis Landeshut, Evelinens- glück	1,280	gediegen Wismut	
S 38	Derselbe	0,803	gediegen Wismut	
S 38a	Derselbe 2. Probe	0,822	gediegen Wismut	
S 49	Nieder-Ludwigsdorf b. Görlitz, Maximilian	0,046	gediegen Wismut	
S 62	Jannowitz i. Rsgb., Dorothea	0,037	—	s. Kupferberg
S 68	Dürreseifen im Altvater Barbara	0,035	—	
S 64	Seiffersdorf b. Schönau a. K., Uechtritz	0,033	—	s. Kupferberg
S 40	Rudelstadt b. Kupferberg, Stollen a. Bober	0,012	—	s. Kupferberg
S 36	Kupferberg, Mittelfeld	0,007	—	gediegen Wismut, Tetradymit
S 51	Altenberg b. Schönau, Arnoldschacht	0,006	—	
S 45	Haselbach Krs. Landes- hut, „Goldgrube“	0,005	—	
S 65	Kolbnitz b. Jauer, Henriette	0,004	—	¹⁾
S 37	Altenberg b. Schönau a. K., Arnoldschacht	0,003	—	
S 52	Derselbe	0,003	—	
S 50	Derselbe	0,003	—	
S 43	Arnsberg b. Schmiede- berg, Redensglück	0,003	—	Schmiedeberg: gediegen Wismut, Wismutglanz
S 48	Harrachsdorf im böhm. Riesengeb.	0,003	—	

1. Echte isomorphe Mischungen, also in Form von Verbindungen analoger chemischer Zusammensetzungen (d. h. in molekularer Verteilung). In diesem Falle herrscht das bekannte Goldschmidtsche Grundgesetz der Kristallographie (Goldschmidt VIII 73—74). Hiernach dürfen die Radien der sich ersetzenden Bausteine nicht mehr als höchstens 15% abweichen.

¹⁾ Nach Petraschek (1933 S. 36) wurde bei einer Analyse Kolbnitzer Erze ein Bi-Gehalt von 0,03% festgestellt.

Da keinerlei As-, Sb-, Sn-, Bi-Verbindungen bekannt sind, für die gemäß dem Goldschmidtschen Grundgesetz isomorphe Mischung mit Bleiglanz zu erwarten ist, so dürfte diese Erklärung wohl kaum in Frage kommen.

2. Mechanische Beimengungen. Diese Beimengungen müßten also submikroskopischer Art sein. Ein direkter Nachweis ist nun mit Hilfe der uns zur Verfügung stehenden Mittel nicht möglich. Diese Deutung wird daher für alle die Fälle denkbar sein, in denen eine positive andersartige Aufklärung nicht gelungen ist.

3. Anomale Beimischungen (Spangenberg u. Neuhaus 1930 S. 517), d. h. nicht mechanisch, sondern gesetzmäßig, aber nicht normal isomorph.

Neben der echten isomorphen Mischung kennt man noch eine andere Art von strukturabhängigen Verwachsungen als die echte isomorphe. Zwei Stoffe können in bestimmten Gitterebenen ein geometrisch sehr ähnliches Netz besitzen, und damit eine zweidimensionale Analogie ihrer Kristallstruktur zeigen. Für die Bildung gesetzmäßiger Verwachsungen derartiger Strukturen beträgt die Toleranzgrenze der Netzdimensionen nach Spangenberg und Neuhaus (1930 S. 459) ebenfalls bis etwa 15%; auch hier ist anscheinend die gleiche Bindungsart der Bausteine erforderlich.

So wächst beispielsweise Kupferkies auf Bleiglanz gesetzmäßig auf, und die Verwachsungsebene ist die Oktaederebene $\{111\}$ des Bleiglanzes. Beide Komponenten haben nach Spangenberg und Neuhaus (l. c. S. 484) eine S-Netzebene gemeinsam (S-Simultanebene).

Im folgenden sind die hier interessierenden Verwachsungen aufgeführt:

a) mit Arsenmineralien: Bleiglanz + Arsenkies, b) mit Antimonmineralien: Bleiglanz + Fahlerz, Bleiglanz + Bournonit, c) mit Wismutmineralien: Bleiglanz + Wismutglanz.

Da Kupferkies mit Bleiglanz gesetzmäßig verwächst, und dergleichen mit Kobaltglanz, Polybasit und Zinnkies (vgl. Spangenberg und Neuhaus, l. c. S. 527), so wäre es durchaus denkbar, daß auch Bleiglanz mit den drei genannten Erzen gesetzmäßige Verwachsungen bildet.

Diese anomalen Beimischungen können natürlich makroskopisch, mikroskopisch und submikroskopisch sein. In ersteren beiden Fällen bereitet der Nachweis im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Anders jedoch in den hier interessierenden Fällen von submikroskopischen Einlagerungen. Bei durchsichtigen Mineralien ist anomale Beimischung zwar im allgemeinen gut nachweisbar (vgl. Spangenberg und Neuhaus 1930). Bei den hier vorliegenden opaken Mineralien

sind die Erscheinungen jedoch weit weniger merkbar und sicher, so daß prinzipiell immer der Einwand erhoben werden kann, daß einfache mechanische Beimengungen vorliegen. Verfasser stellt sich jedoch auf den Standpunkt, daß angesichts der eingangs angeführten Strukturverwandtschaften (vgl. S. 248) in entsprechenden Fällen die anomale Mischbarkeit wahrscheinlicher ist, und zwar aus folgendem Grunde:

Beim Arsen zeigte sich, daß bei Gehalten von 0,05 % und mehr stets mikroskopische Einlagerungen von Arsenerzen aufgefunden wurden. Antimon dagegen fand sich vielfach in Mengen von mehreren Zehntel Prozent im Bleiglanz, so daß man eigentlich erwarten sollte, daß Antimonminerale im Anschliff gefunden worden wären. Da dies bis zum Höchstgehalt von 0,4 % Sb mit einer Ausnahme (S 65) durchgehends nicht der Fall ist, so darf also geschlossen werden, daß Antimon in irgendeiner Verbindungsform besondere Neigung hat, feinste Verteilungen im Bleiglanz zu bilden. Da echte isomorphe Mischung, also molekular-disperse Verteilung, wie oben angeführt, sehr unwahrscheinlich ist, so dürfte dieser Tatbestand recht deutlich auf anomale Beimengungen im Sinne von Spangenberg und Neuhaus hindeuten (vgl. ebenfalls S. 260).

Noch seltener als Arsen fand sich Zinn als Begleitmetall in den schlesischen Bleiglanzen. Wenngleich ich in den Anschliffen keine Zinnminerale finden konnte, so darf in diesem Falle wegen des sehr geringen Prozentsatzes von 0,01—0,05 % Sn nicht unbedingt gefolgert werden, daß sich auch das Zinn in irgendeiner unbekannten Form submikroskopisch in seiner Wirtskomponente befindet. Es kann sehr wohl in Form von mikroskopischen Körnchen eines Zinnminerals (Zinnkies?) im Bleiglanz verstreut vorhanden sein, die jedoch der geringen Zahl wegen schwer aufzufinden sind.

Auch Wismut enthielten die untersuchten Bleiglanze nur selten und meist in geringen Mengen von 0,005—0,05 %. Bei einem Wismutgehalt von 0,05 % Bi und darüber konnten Einschlüsse von Wismutmineralien beobachtet werden.

Bemerkenswert ist, daß in den Bleiglanzen S 16 aus Rothenzschau, S 43 aus Arnsberg, S 68 aus Dürseifen und F 8 aus Fürstenhof bei Freiberg in Sachsen Selén qualitativ nachgewiesen werden konnte. Nach Schneiderhöhn-Ramdohr (1931, S. 242) können im Bleiglanz ganz kleine Mengen Se S vertreten.

β) Menge und Verteilungsweise von As, Sb, Sn in anderen Erzen. aa) Zinkblenden. Es interessiert ferner die Frage, ob und in welchem Maße die mit dem Bleiglanz oft zusammen vorkommende Zinkblende zinnführend ist und Arsen und Antimon enthält. Untersucht wurden zu dem Zweck 5 Zinkblendeproben aus der Umgebung.

von Freiberg in Sachsen (vgl. Tabelle IX, S. 256) sowie eine Anzahl schlesischer Zinkblenden (vgl. Tabelle VI, S. 251).

Die Freiburger Zinkblenden enthielten bis auf eine (F 24) aus Brand Arsen (0,1—3,5 %). In den Blenden mit höherem Arsengehalt (F 21, F 23) konnte Zimmer¹⁾ in den Anschliffen zahlreiche Einschlüsse von Arsenkies beobachten.

Alle Freiburger Zinkblenden enthielten Antimon zu 0,1—0,6 %. An Antimonmineralien fand Zimmer darin Einschlüsse von Pyrrargyrit (F 21, 23, 25), Polybasit (F 23) und Fahlerz (F 22, 25). Da bereits bei sehr geringem Gehalt von 0,1 % Sb aufwärts Einschlüsse von Antimonmineralien gefunden wurden, dürfte überhaupt anzunehmen sein, daß der Antimongehalt der Freiburger Zinkblenden auf mechanischer Beimengung von Antimonerzen, im Gegensatz zum Antimongehalt der Bleiglanze (vgl. S. 249), beruht.

Mit einer Ausnahme (F 23) enthielten alle hier untersuchten Freiburger Zinkblenden Zinn in Höhe von 0,2—0,5 %. In den Anschliffen der 4 zinnführenden Blenden beobachtete Zimmer zahlreiche Entmischungskörper von Zinnkies.

Zur Untersuchung von schlesischen Zinkblenden auf ihren Gehalt an Arsen, Antimon und vor allem Zinn, wurden Erze solcher Lagerstätten bevorzugt, von denen die ebenfalls dort vorkommenden Bleiglanze sich zinnhaltig erwiesen, sowie von benachbarten Erz-lagerstätten, von denen Bleiglanze für die vorliegende Untersuchung nicht zu erhalten war.

Alle 9 untersuchten schlesischen Zinkblenden enthielten Arsen (0,03—0,8 %) (vgl. Tabelle VI, S. 251) mit Ausnahme der Zinkblenden Z 1 von Schmiedeberg und Z 5 von Querbach. In den Anschliffen der Zinkblenden Z 8 von Altenberg, Z 7 von Kupferberg und Z 2 von Rothenzechau fand ich einige korrodierte Einschlüsse von Arsenkies.

Antimon führen die schlesischen Zinkblenden, abgesehen von Spuren in einer Rothenzechauer Blende (Z 2) und 0,23 % Sb in einer Zinkblende aus Altenberg (Z 8), nicht. Im Anschliff der letzteren fand ich rundliche Einschlüsse von Antimonfahlerz.

Bemerkenswert ist, daß mit Ausnahme der beiden Zinkblenden von Schreiberhau (Z 3) und Querbach (Z 5) in allen hier untersuchten schlesischen Blenden kleine Mengen Zinn von 0,01—0,04 % enthalten waren. Während die Freiburger Zinkblenden durchschnittlich einen höheren Zinngehalt als die Bleiglanze dieses Gebietes führten, wurde bei den schlesischen Zinkblenden annähernd der gleiche Gehalt an Zinn wie in den Bleiglanzen, welche mit ihnen auf derselben Lager-

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. Zimmer, Freiberg in Sachsen.

stätte vorkamen, festgestellt. Bei der Untersuchung der Anschliffe ließen sich keine Zinnminerale finden. Die Blenden führten im wesentlichen Einschußtröpfchen von entmischtem Kupferkies. Wie in den Freiburger Erzen dürfte auch hier mit Einschlüssen von Zinnkies zu rechnen sein. Da jedoch in Anbetracht des niedrigen Zinngehaltes der Erze die Größe dieser Einschlüsse recht gering sein muß, sind etwa in gleicher Weise vorhandene Zinnkiesentmischungen offenbar leicht zu übersehen. Zinnstein kommt als Träger des gefundenen Zinngehaltes schon darum nicht in Frage, da er bei der angewandten Analysenmethode unaufgeschlossen bleibt.

Tabelle VI.

Zinkblenden aus Schlesien.

Gehalt an Arsen, Antimon und Zinn.

Kz.	Fundort	Gefunden %		
		As	Sb	Sn
Z 1	Schmiedeberg,	—	—	0,01 ₀
	Bergfreiheit	—	—	0,01 ₀
Z 2	Rothenzechau,	0,22 ₃	0,02 ₂	0,01 ₄
	Evelinensglück	0,22 ₅	0,02 ₀	0,01 ₆
Z 3	Schreiberhau,	0,03 ₀	—	—
	Friedrich Wilhelm	0,02 ₉	—	—
Z 4	Querbach,	0,08 ₇	—	0,01 ₆
	St. Maria Anna (krist.)	0,09 ₂	—	0,01 ₃
Z 5	Derselbe (derb)	—	—	—
		—	—	—
Z 6	Kupferberg,	0,02 ₉	—	0,01 ₀
	Einigkeit	0,02 ₇	—	0,01 ₀
Z 7	Derselbe	0,83 ₄	—	0,02 ₂
	Adler, West	0,83 ₈	—	0,02 ₅
Z 8	Altenberg,	0,06 ₅	0,23 ₄	0,03 ₆
	Arnoldschacht	0,06 ₇	0,22 ₈	0,03 ₃
Z 9	Fichtig,	0,03 ₀	—	0,01 ₇
	Josefstollen i. B.	0,03 ₀	—	0,01 ₆

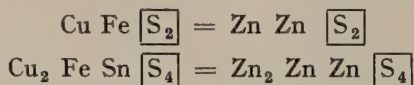
ββ) Kupferkies, Fahlerz, Pyrit, Arsenkies, Markasit. Zur Klärung der Frage, in welcher Menge andere mit dem Bleiglanz zusammen vorkommende Erze die Elemente As, Sb, Sn enthalten, untersuchte ich daraufhin Proben von Kupferkies, Fahlerz, Pyrit, Arsenkies und Markasit.

Von den drei untersuchten Kupferkiesproben enthielten alle kleine Mengen Arsen (0,03—0,40 %); in dem Kupferkies aus Kupferberg (K 2) und Altenberg (K 3) konnte ich mikroskopische Einschlüsse von Arsenkies beobachten. Als arsenhaltig erwiesen sich ebenfalls der Pyrit (P 4) (0,64 % As) und das Fahlerz (P 6) (3,33 % As),

beide aus Altenberg. In den Anschliffen dieser beiden Erze stellte ich Einschlüsse von Arsenkies fest.

Antimon fand sich weder in den untersuchten Kupferkiesen noch in Pyrit und Arsenkies (P 5).

Alle drei untersuchten Kupferkiese enthielten Zinn (0,02 bis 0,08 %); desgleichen das Fahlerz (P 6). Frei von Zinn war Arsenkies (P 5); Pyrit (P 4) zeigte nur Spuren davon (0,01 %), die wahrscheinlich in den mikroskopisch festgestellten Beimengungen von Kupferkies enthalten sind. Demnach sind hier offenbar nur die jüngeren Erze zinnführend, während die älteren praktisch zinnfrei sind. Zinnminerale fand ich in den Anschliffen der verschiedenen Erze nicht, so daß man vermuten muß, daß Zinn auch hier nicht mechanisch beigemischt ist, sondern in irgendwelcher Strukturbeziehung zu den angeführten Erzen steht. Dafür sprechen auch die annähernd gleichen Analyseergebnisse dieser Erze (Zinkblende, Kupferkies, Fahlerz und Bleiglanz). Vermutlich liegt Zinnkies vor, der gemäß R. und N. Groß (1923 S. 113) in enger Strukturverwandtschaft zu Kupferkies und Zinkblende steht, so daß die „Tarnung“ des Zinnkieses in Kupferkies bzw. in der Zinkblende als echte isomorphe Beimischung verständlich wird. Das folgende Formelbild sowie die Atomradien lassen die Strukturverwandtschaft ohne weiteres verständlich erscheinen.



Scheinbarer Atomradius¹⁾: Zn 1,33 Å; Cu 1,27 Å; Fe 1,26 Å; Sn 1,40 Å; S 1,04 Å.

Wie S. 248 gesagt, verwächst mit Kupferkies wiederum Bleiglanz, so daß auch für diesen Strukturbeziehungen zu Zinnkies angenommen werden dürften, und zwar im Sinne der anomalen Mischbarkeit nach Spangenberg und Neuhaus.

Zur Untersuchung der Frage, wieweit die mit den Bleiglanzen insbesondere in Oberschlesien zusammen vorkommenden Eisenbissulfide, Pyrit (als Kiesglaskopf und Schaumkies) und Markasit arsenführend sind, wurden einige Proben dieser Erze nach dem Breslauer Destillationsverfahren untersucht (s. Tabelle VII).

Während der Markasit nur einen Arsengehalt von 0,07 % aufwies, konnte ich im Schaumkies 1,3 % As und im Kiesglaskopf 2,2 % As feststellen. Antimon und Zinn enthielten die 3 erwähnten Erze nach meinen Untersuchungen nicht. Bei der erzmikroskopischen Untersuchung ließen sich keine Arsenminerale feststellen (vgl. auch Ehrenberg 1928 und Schneiderhöhn 1930).

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII.

Tabelle VII.

Kupferkies, Fahlerz usw. aus Schlesien.

Gehalt an Arsen, Antimon und Zinn.

Erz	Kz.	Fundort	Gefunden %		
			As	Sb	Sn
Kupferkies	K 1	Giehren; (Hundsrücken)	0,02 ₅	—	0,01 ₆
„	K 2	Kupferberg	0,02 ₆	—	0,01 ₉
			0,17 ₀	—	0,07 ₄
„	K 3	Altenberg, (Arnoldschacht)	0,17 ₄	—	0,08 ₀
			0,38 ₁	—	0,02 ₅
			0,38 ₄	—	0,02 ₈
Fahlerz	P 6	Derselbe	3,35 ₅	9,40 ₈	0,06 ₃
			3,30 ₂	9,49 ₇	0,05 ₉
Pyrit	P 4	Derselbe	0,63 ₇	—	0,01 ₃
			0,64 ₃	—	0,01 ₁
Arsenkies	P 5	Derselbe	39,48	—	—
			39,43	—	—
Markasit	P 1	Beuthen O.-S., (Bleischarleygrube)	0,07 ₁	—	—
			0,07 ₀	—	—
Schaumkies (Pyrit)	P 2	Derselbe	1,29 ₀	—	—
			1,29 ₆	—	—
Kiesglaskopf (Pyrit)	P 3	Derselbe	2,24 ₁	—	—
			2,24 ₁	—	—
Roteisenstein	P 7	Willmannsdorf	—	0,14 ₉	—
		(b. Jauer i. Schles., Karl-Friedr. Gustav)	—	0,15 ₁	—

Schließlich untersuchte ich noch eine Probe von Roteisenstein aus Willmannsdorf bei Jauer in Verbindung mit der Frage eines evtl. Antimongehaltes im Eisenspat (s. S. 260). Der Roteisenstein von Willmannsdorf ist möglicherweise aus Eisenspat entstanden, wie darin vorkommende noch unveränderte Sideriteinschlüsse zeigen. Er enthielt nach meinen Untersuchungen 0,15 % Antimon. Arsen oder Zinn konnte ich in dieser Probe nicht feststellen.

2. Vergleich mit Bleiglanzen aus a) Freiberg in Sachsen. Zum Vergleich mit den schlesischen Bleiglanzen wurden einige Bleiglanzschliche (Konzentrate), d. h. praktisch reine Bleiglanze, aus Gruben der Umgebung von Freiberg in Sachsen untersucht, deren gütige Überlassung ich Herrn Prof. Dr. F. Schumacher-Freiberg verdanke.

Diese Bleiglanze führten nach meinen Feststellungen neben Antimon meist geringe Mengen Arsen und durchgehends Zinn und ähneln darin den schlesischen Bleiglanzen von Rothenzechau, Kupferberg-Jannowitz und Altenberg. Der stets in diesen Freiburger Bleiglanzen vorhandene Gehalt an Antimon betrug etwa 0,2—0,8 %. Wismut wurde nur im Bleiglanz (F 2) zu 0,002 % festgestellt. Der

Wismutgehalt der übrigen untersuchten Freiburger Bleiglanze überstieg selten 0,001 % und lag somit innerhalb der Fehlergrenze. Näheres über die erzmikroskopischen Untersuchungsergebnisse ist in der Dissertation von Zimmer (Bergakademie Freiberg in Sachsen, 1934) nachzulesen. Zimmer¹⁾ bemerkt, daß „die Untersuchung der Anschliffe leicht die Abhängigkeit des Arsen- und Zinngehaltes von der Häufigkeit der Arsenkies- bzw. Zinnkieseinschlüsse festzustellen gestattet, daß dagegen jede Proportionalität zwischen dem Antimon- und der Häufigkeit der dieses Element und zugleich Silber enthaltenden Einschlüsse im Bleiglanz fehlt.“

Auch die Freiburger Bleiglanze bestätigen also unseren Befund, daß Bleiglanz eine besondere Vorliebe für Antimon besitzt, Kupferkies und Zinkblende eine besondere Vorliebe für Zinn.

Erwähnenswert ist noch, daß im Bleiglanz von Fürstenhof (F 8) Selen gefunden wurde.

In den folgenden Tabellen ist auch der Silbergehalt der Bleiglanze mit angegeben, dessen Mitteilung ich gleichfalls Herrn Zimmer danke.

Was das Alter der Lagerstätten anbetrifft, so stammen alle hier untersuchten Freiburger Erze aus Gängen der älteren Gruppe der Freiburger Gangformation, und zwar mit Ausnahme des Bleiglanzes F 8 und der Blende F 24 aus Gängen der edlen Quarzformation. Der Bleiglanz F 8 stammt aus einem Gang der kiesig-blendigen Bleierzformation, die Zinkblende F 24 aus einem Gang der edlen Braunspatformation.

Im Kapitel II b_{1a} S. 245 war bereits auf Ähnlichkeiten im Stoffbestand der Freiburger Bleiglanze und einiger schlesischer hingewiesen, die von Lagerstätten des Riesengebirgsgranites stammen. Es sind dies die 3 Erzlagerstätten von Rothenzechau, Kupferberg-Jannowitz und Altenberg.

Vergleicht man das in vorstehender Tabelle verzeichnete Ergebnis für den Arsen-, Antimon- und Zinngehalt eines Freiburger Bleiglanzes aus einem Gang der kiesig-blendigen Bleierzformation (F 8) mit dem eines aus Rothenzechau stammenden (S 38), so findet man eine auffallende Übereinstimmung der hier gefundenen Analysenwerte:

	As	Sb	Sn
F. 8	0,02 %	0,16 %	0,02 %
S. 38	0,03 %	0,24 %	0,02 %

Besonders charakteristisch für beide Lagerstätten ist das Vorkommen kleiner Mengen Zinn im Bleiglanz, das in Anbetracht der

¹⁾ lt. brieflicher Mitteilung vom 21. 2. 1933.

Seltenheit dieses Metalles auch in den übrigen deutschen und außer-deutschen hier untersuchten Bleiglanzen nur in wenigen Fällen beobachtet werden konnte. Daß auch Wismut ähnlich wie in Rothenzechau im Freiburger Bleiglanz mitunter vorkommt, zeigte die Analyse eines hier untersuchten Bleischweifes aus Freiberg (S 8) mit 0,008 % Bi. Auch im Bleiglanz S 16 aus Rothenzechau konnte ich wie im Bleiglanz F 8 aus Fürstenhof bei Freiberg Selen qualitativ nachweisen. Ähnlichkeiten im stofflichen Bestand dieser beiden Lagerstätten sind also ganz offensichtlich, während Grund, wie im folgenden ausgeführt, erheblich abweicht.

Tabelle VIII.

Bleiglanze aus der Umgebung von Freiberg-Sachsen.

Schliche¹⁾.

Prozentgehalt an Arsen, Antimon, Zinn, Wismut und Silber.

Kz.	Fundort	Gefunden %				
		As	Sb	Sn	Bi	Ag
F 1	Kleinvoigtsberg, „Alte Hoffnung Gottes“	0,16 ₁	0,55 ₈	0,00 ₉	0,001 ₂	0,60
F 2	Derselbe	0,16 ₃	0,55 ₈	0,00 ₉	0,000 ₈	
	„Christbescherung“	0,03 ₂	0,34 ₇	0,02 ₄	0,001 ₇	0,46
F 3	Derselbe „Alte Hoffnung Gottes“	0,03 ₂	0,34 ₇	0,02 ₄	0,001 ₇	
		0,00 ₇	0,35 ₃	0,05 ₇	0,000 ₇	1,29
F 4.	Derselbe	0,00 ₇	0,35 ₃	0,06 ₀	0,000 ₈	
		0,12 ₄	0,54 ₂	0,02 ₅	0,001 ₁	1,04
F 5	Oberguna „Gesegnete Bergmannshoffnung“	0,12 ₄	0,54 ₀	0,02 ₈	0,001 ₂	
		0,00 ₇	0,67 ₅	0,13 ₂	0,001 ₂	0,68
F 6	Derselbe	0,00 ₈	0,67 ₂	0,12 ₉	0,001 ₃	
		—	0,67 ₅	0,04 ₇	0,001 ₈	0,74
		—	0,67 ₅	0,05 ₂	0,001 ₀	
F 7	Hohentanne, „Gottvertrauter Daniel“	—	0,29 ₈	0,55 ₅	0,000 ₅	0,32
		—	0,29 ₈	0,55 ₉	0,000 ₇	
F 8	Fürstenhof, „Neukomm-Glück mit Freuden“	0,01 ₉	0,15 ₇	0,01 ₆	0,000 ₃	0,06
	(selenhaltig)	0,01 ₉	0,15 ₅	0,01 ₆	0,001 ₀	
F 9	wie F 1	0,07 ₅	0,82 ₀	0,08 ₇	0,000 ₇	1,16
		0,07 ₃	0,81 ₈	0,08 ₅	0,000 ₃	

β) Grund im Oberharz. Zur Untersuchung des Antimon-gehaltes von Bleiglanzen, die von verschiedenen Fundpunkten einer Erzlagerstätte stammten, wurden — da geeignetes Material von schlesischen Vorkommen nicht zur Verfügung stand — 30 Bleiglanzproben mit genauen Fundstellen aus der Grube Bergwerkswohlfahrt, Grund im Oberharz, der Destillation nach der Breslauer Arbeits-

¹⁾ Die Schliche wurden nach Zerlegung in verschiedene Kornklassen durch Sichern in Freiburger Sichertrog hergestellt.

Tabelle IX.

Zinkblenden

aus der Umgebung von Freiberg in Sachsen (Schliche); Prozentgehalt an Arsen, Antimon und Zinn, sowie Silber.

Kz.	Fundort	Gefunden %			
		As	Sb	Sn	Ag
F 21	Kleinvoigtsberg, „Alte Hoffnung Gottes“	1,66 ₃	0,09 ₂	0,30 ₈	0,12
		1,65 ₈	0,08 ₆	0,32 ₀	
F 22	Derselbe	0,17 ₈	0,09 ₈	0,26 ₄	0,11
		0,18 ₄	0,09 ₅	0,24 ₈	
F 23	Derselbe	3,46 ₁	0,54 ₉	—	0,86
		3,46 ₈	0,55 ₄	—	
F 24	Brand, Himmelsfürst	—	0,06 ₁	0,47 ₈	0,85
		—	0,06 ₇	0,46 ₆	
		—	0,06 ₄	0,48 ₉	
		—	0,06 ₇	0,46 ₀	
F 25	Obergruna, Gesegnete Bergmanns-Hoffnung	0,13 ₃	0,50 ₇	0,16 ₆	0,04
		0,13 ₈	0,49 ₅	0,17 ₀	

vorschrift unterworfen. Diese Erzproben waren mir vom Erzbergwerk Grund durch Herrn Bergat Dr. v. Scotti gütigst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Während es sich bei den in früheren Teilen der Arbeit behandelten Bleiglanzen, welche zur Untersuchung vorlagen, mit sehr wenigen Ausnahmen um recht reine Erze — mit 99 % PbS und mehr — handelte, war ein großer Teil der Bleiglanze aus Grund im Harz stark mit Gangart vermengt und oft so innig mit ihr verwachsen, daß es komplizierterer Methoden bedurft hätte, um das Erz von der Gangart völlig zu trennen. Daher wurden die Erze aus Grund ohne vorherige eingehendere Auslese der Gangart so verarbeitet, wie sie vorlagen, und zum Vergleich ihres PbS-Gehaltes von sämtlichen Proben Bleibestimmungen gemacht.

Schon ein roher Vergleich der Erze untereinander und in bezug auf ihren Gehalt an Antimon ließ erkennen, daß der Antimongehalt im allgemeinen um so höher war, je reiner die untersuchten Erzproben waren, d. h. je mehr Bleiglanz sie enthielten. Diese Beobachtung machte es wahrscheinlich, daß irgendwelche Beziehungen zwischen Bleiglanzgehalt und Antimongehalt bestehen, und ließ auch aus diesem Grunde zur Klärung dieser Frage Bleibestimmungen der sämtlichen Erzproben notwendig erscheinen.

Anschließend folgt zunächst ein Verzeichnis der genauen Fundstellen der untersuchten Bleiglanzproben. In Tabelle X finden sich

die Ergebnisse der auf ihren Gehalt an As, Sb, Sn und z. T. Bi untersuchten Bleiglanze aus Grund.

Verzeichnis

der genauen Fundstellen der Bleiglanze aus der Grube Bergwerkswohlfahrt, Grund im Harz.

Kz.

1	9.	Firste, 1. Stoß, Diagonaltrum 90 m westl. Blindschacht II.
2	11.	„ 3. „ „ lgd. Trum 45 m westl. Blindsch. II.
3	11.	„ 2. „ „ 120 m westl. „ II.
4	11.	„ 4. „ „ hgd. Trum 50 m „ II.
5	11.	„ 2. „ „ „ „ 60 m „ „ II.
6	13.	„ Deckelstoß, Hauptgang 720 m westl. Medingschacht.
7	13.	„ 11. Stoß, Diagonaltrum 130 m westl. Blindschacht II.
8	14.	„ hgd. Diagonaltrum 60 m westl. Blindschacht II.
9	15.	„ 3. Stoß Hauptgang hgd. Trum 147 m westl. Blindsch. I.
10	15.	„ 13. „ „ 200 m östl. „ I.
11	15.	„ 2. „ „ 296 m westl. „ I.
12	15.	„ 2. „ „ lgd. Trum 340 m „ „ I.
13	15.	„ 2. „ „ hgd. „ 380 m „ „ I.
14	15.	„ 2. „ „ 400 m „ „ I.
15	15.	„ 2. „ „ „ „ 400 m „ „ I.
16	15.	„ 3. „ „ 490 m „ „ I.
17	15.	Strecke Ruschelgang 15 m östl. Blindschacht II (Ag-reich, Fahlerz).
18	15.	„ hgd. Diagonaltrum 52 m westl. Blindschacht II.
19	16.	„ Hauptgang 20 m östl. Blindschacht I (Rotgültig).
20	16.	„ „ hgd. Trum 280 m westl. Blindschacht I.
21	16.	„ „ „ „ 285 m „ „ I.
22	16.	„ hgd. Feldort Querschlag 300 m westl. Blindschacht I.
23	16.	„ Hauptgang liegend. Trum 320 m „ „ I.
24	10.	„ lgd. Trum 1461 m westl. vom Medingschacht.
25	11.	„ Feldort 150 m westl. vom Blindschacht II.
26	12.	„ „ 130 m „ „ „ II.
27	12.	„ „ 1150 m „ „ Haus Braunschweig. Schacht.
28	12.	„ Hauptgang 894 m westl. vom Medingschacht.
29	12.	Firste, 4. Stoß, 670 m westl. vom Medingschacht.
30	11.	Strecke, 1630 m westl. vom Medingschacht.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der hier untersuchten Bleiglanze aus der Grube Bergwerkswohlfahrt Grund im Harz, geordnet nach dem in den Erzen festgestellten Gehalt an Antimon, daneben ihren Gehalt an Blei, den danach berechneten Gehalt von PbS und den auf den errechneten Gehalt von PbS nunmehr entfallenden Prozentgehalt an Antimon. Aus ihr geht hervor, daß der Antimongehalt der Grunder Erze bezogen auf den darin enthaltenen Bleiglanz ein recht gleichmäßiger ist, und bis auf wenige Ausnahmen 0,4—0,7 % beträgt, also recht hoch ist.

Im Gegensatz dazu fand ich Arsen nur in 7 Proben von den 30 untersuchten Bleiglanzen, in einem Gehalt (bezogen auf PbS

Tabelle X.

Bleiglanze aus der Grube Bergwerkswohlfahrt, Grund im Harz.
Zusammenstellung der Prozentgehalte an Antimon, bezogen auf den wahren PbS-Gehalt.

Kz.	Gefunden % Pb	entspr. % PbS	auf PbS (rein) entfällt % Sb	% Sb bezogen auf Erz + Gangart	
				Mittelwert	Einzelwerte
G 1	79,52	92,22	0,81 ₃	0,75	0,74 ₉
G 21	80,19	94,21	0,74 ₃	0,70	0,75 ₃
	81,42				0,69 ₉
G 18	81,75	93,42	0,64 ₂	0,60	0,69 ₆
	80,75				0,59 ₈
G 4	81,04	90,66	0,65 ₁	0,59	0,59 ₄
	78,59				0,59 ₀
G 3	78,42	87,24	0,66 ₅	0,58	0,58 ₈
	75,68				0,58 ₅
G 15	75,42	96,40	0,60 ₂	0,58	0,58 ₂
	83,59				0,58 ₂
G 16	83,37	90,35	0,64 ₂	0,58	0,58 ₂
	78,32				0,58 ₀
G 25	78,16	81,93	0,70 ₈	0,58	0,58 ₂
	70,93				0,58 ₅
G 5	70,97	91,57	0,62 ₂	0,57	0,58 ₅
	79,34				0,57 ₀
G 2	79,26	79,70	0,67 ₈	0,54	0,57 ₃
	69,05				0,54 ₀
G 20	68,99	93,41	0,57 ₈	0,54	0,53 ₆
	80,90				0,54 ₂
G 22	80,88	87,24	0,58 ₅	0,51	0,54 ₆
	75,74				0,51 ₄
G 23	75,36	72,27	0,63 ₇	0,46	0,51 ₂
	62,52				0,45 ₈
G 26	62,65	99,10	0,46 ₄	0,46	0,45 ₈
	85,87				0,46 ₀
G 28	85,76	90,34	0,50 ₉	0,46	0,45 ₈
	78,18				0,45 ₉
G 7	78,27	83,28	0,54 ₀	0,45	0,46 ₀
	72,08				0,44 ₅
G 8	72,16	78,26	0,57 ₈	0,45	0,44 ₅
	67,66				0,44 ₅
G 13	67,87	91,83	0,45 ₇	0,42	0,45 ₁
	79,56				0,44 ₈
G 11	79,48	81,59	0,49 ₀	0,40	0,42 ₃
	70,58				0,42 ₃
G 24	70,73	55,13	0,68 ₉	0,38	0,39 ₅
	47,79				0,39 ₀
G 27	47,68	47,24	0,67 ₇	0,32	0,37 ₈
	41,25				0,37 ₅
	40,57				0,31 ₄
					0,31 ₇

Kz.	Gefunden %	entspr. %	auf PbS (rein) entfällt %	% Sb bezogen auf Erz + Gangart	
	Pb	PbS	Sb	Mittelwert	Einzelwerte
G 17	46,25	53,44	0,58 ₀	0,31	0,30 ₈
	46,31				0,30 ₇
G 14	73,03	84,47	0,35 ₅	0,30	0,30 ₁
	73,26				0,30 ₂
G 12	57,58	66,57	0,40 ₆	0,27	0,27 ₃
	57,71				0,27 ₀
G 6	42,63	49,23	0,40 ₆	0,20	0,20 ₁
	42,63				0,20 ₃
G 30	41,68	48,08	0,41 ₆	0,20	0,19 ₇
	41,59				0,19 ₅
G 29	48,12	55,57	0,32 ₄	0,18	0,17 ₈
	48,11				0,17 ₉
G 10	39,61	45,69	0,32 ₈	0,15	0,15 ₀
	39,52				0,15 ₁
G 9	36,97	42,82	0,30 ₄	0,13	0,12 ₆
	37,18				0,12 ₇
G 19	24,56	28,37	0,17 ₆	0,05	0,05 ₅
	24,57				0,05 ₂

Arsen.

Kz.	Gef. % As	auf PbS (rein) entfällt % As
G 9	0,00 ₇	0,02
	0,00 ₇	
G 10	0,00 ₇	0,02
	0,00 ₇	
G 17	0,00 ₉	0,02
	0,01 ₁	
G 19	0,05 ₁	0,18
	0,05 ₂	
G 24	0,00 ₉	0,02
	0,00 ₇	
G 27	0,05 ₃	0,11
	0,05 ₄	
G 30	0,00 ₉	0,02
	0,00 ₉	

Zinn in keiner Probe.

Wismut

Kz.	Gef. % Bi	auf PbS (rein) entfällt % Bi
G 11	0,001 ₇	0,002
	0,001 ₃	
G 22	0,002 ₂	0,002
	0,002 ₁	
G 26	0,001 ₄	0,002
	0,001 ₇	

rein) von 0,02—0,2 %; desgleichen Zinn in keiner Probe, desgleichen Wismut nur spurenweise bis zu 0,002 % in 3 untersuchten Proben. Die Verunreinigungen von As und Bi waren also ganz untergeordnet.

Es ist jetzt zu erörtern, in welcher Form Antimon im Bleiglanz vorliegt. Bei der erzmikroskopischen Untersuchung fand ich in den Anschliffen von 10 Bleiglanzproben (G 1, 21, 15, 25, 2, 22, 23, 26, 11, 17) Einschlüsse von Antimonfahlerz, das also sicherlich zu einem Teil das in den Erzen enthaltene Antimon liefert. Die Tatsache, daß bei den eingehenden Untersuchungen von zahlreichen Anschliffen einer großen Anzahl von Bleiglanzproben (G 3, 4, 5, 7, 8, 16, 18, 20, 28 u. a. m.) mit hohem Antimongehalt (0,5—0,6 %) in dem gangarthaltigen Erz (0,5—0,7 % auf enthaltenen PbS berechnet) keine Einschlüsse von Antimonmineralien gefunden werden konnten, während andererseits Proben, die nachweislich Fahlerz enthielten, recht antimonarm sein können, führt zu dem Schluß, daß die mikroskopisch sichtbaren Fahlerzeinschlüsse nur in sehr beschränktem Maße als Träger des Antimongehaltes in Frage kommen. Der Hauptanteil an Antimon muß vielmehr in feiner verteilter Form im Bleiglanz vorliegen.

Diese Vorliebe für feinste Verteilung deutet offenbar darauf hin, daß — wie bereits bei den schlesischen Bleiglanzen S. 249 dargelegt — wir es hier wohl nicht mit mechanischer, sondern vermutlich mit anomaler Beimengung zu tun haben.

Bemerkenswert war, daß Bleiglanzproben, die Beimengungen von Siderit enthielten (G 24 und G 27), einen höheren Gehalt an Antimon aufwiesen als quarzhaltige.

Im Zusammenhang hiermit sei auf die Angaben von v. Scotti (1923 S. 1—5) hingewiesen, wonach „der mit Quarz eng verwachsene Bleiglanz der Grube Bergwerkswohlfahrt, Grund im Harz, silberarm, während der ebenso außerordentlich innig mit Siderit verquickte silberreicher ist“. Nach den vorliegenden Untersuchungen verhält sich demnach Antimon ähnlich wie Silber hinsichtlich seines mengenmäßigen Vorkommens in den Grunder Bleiglanzen. Nach Angaben von v. Scotti enthält das aus den Oberharzer Bleierzen erschmolzene Werkblei etwa 0,5 % Antimon.

Die Abbaue der Grube Bergwerkswohlfahrt, Grund, liegen im Silbernaaler Hauptgang, der sich über die Linie Grund—Silberhütte—Clausthal in nahezu westöstlicher Richtung erstreckt.

Wenn auch der auf Bleiglanz entfallende mittlere Gehalt an Antimon nach den mitgeteilten Analysenergebnissen, abgesehen von geringen Schwankungen, recht konstant ist, so läßt sich doch andererseits auch an Hand eines Grubenrisses eine Abhängigkeit des Antimongehaltes von der Fundstelle und zwar ein Ansteigen von den unteren östlichen nach den oberen westlichen Schichten feststellen.

Arsen- und Wismutminerale konnte ich bei den mikroskopischen Untersuchungen in den Anschliffen nicht beobachten. Auf der Grube Bergwerkswohlfahrt¹⁾ kommen As-Minerale nicht vor, dagegen findet sich Antimon im Fahlerz und gelegentlich im Bournonit und im Rotgültigerz. Letzteres liegt vor als sekundäres Mineral in Form kleinster Nadelchen¹⁾.

Im Gegensatz zu den meisten schlesischen Bleiglanzen zeichnen sich demnach die Bleiglanze aus Grund durch einen höheren Prozentgehalt an Antimon und einen geringeren an Arsen und Wismut aus, Zinn fehlt völlig. Dies steht im guten Einklang mit der Genese der beiden Lagerstätten. Die Harzer Lagerstätten sind apomagmatisch gebildet, während die meisten niederschlesischen, insbesondere die Lagerstätten im Riesengebirgsrahmen recht magmanahe Bildungen sind.

3. Bleiglanzverunreinigungen und zugehörige Lagerstätten. Ein Vergleich der Bleiglanzverunreinigungen mit den jeweils zugehörigen Lagerstätten (vgl. Tabelle I, S. 222—227) zeigt sofort, daß die naheliegende geographische Trennung der schlesischen Lagerstätten in ober- und niederschlesische auch im Chemismus der Verunreinigungen ihren Ausdruck findet. Es sollen beide Erzdistrikte nacheinander unter diesem Gesichtswinkel betrachtet werden. Auf die Genese der einzelnen Lagerstätten kann nicht eingegangen werden. Sie muß vielmehr als bekannt vorausgesetzt werden. Hierbei sei verwiesen, auf die neueren einschlägigen Arbeiten von Berg (1920, 1922, 1930), Neuhaus (1933), Petraschek (1933), und Wernicke (1931) (dasselbst alle ältere Literatur).

a) Oberschlesien. Die Bleiglanze der beiden schlesischen Gebiete unterscheiden sich, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, also dadurch voneinander, daß die ober-schlesischen reiner sind. Sie enthalten in der Regel die Elemente As, Sb, Sn und Bi nicht oder nur in Spuren.

Die ober-schlesischen Bleiglanze können im allgemeinen als arsenfrei gelten. Nur der Bleiglanz S 34 aus Trzebieńka bei Chrzanów enthielt etwas Arsen (Tabelle I, S. 222, As = 0,09). Daß dennoch Arsen vorhanden ist, zeigt das Vorkommen von Jordanit ($\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$) und Mimetesit ($\text{Pb}_5\text{Cl}[\text{AsO}_4]_3$). Auch Kiesglaskopf, Schaumkies und Markasit, die mit dem Bleiglanz zusammen vorkommen, enthalten Arsen (0,1—2,2 %, vgl. S. 253).

Antimon fand sich in den vorliegenden ober-schlesischen Bleiglanzen nur in sehr geringen Mengen. Trotzdem konnte es bei den

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Bergrat Dr. v. Scotti lt. Brief vom 2. Mai 1934.

Versuchen auch hier qualitativ nachgewiesen werden (vgl. Tabelle I, S. 222). Nur in einem der untersuchten oberschlesischen Bleiglanze S 32 aus Miechowitz (Oberschlesien), der in haselnußgroßen Oktaederkristallen vorlag, wurde etwas Antimon in kristallographisch nicht bestimmbarer Form gefunden (vgl. Tabelle I, S. 222, Sb = 0,04 %).

Der Antimongehalt der Erzlösungen dürfte wohl überhaupt recht gering gewesen sein, wie das spärliche Auftreten des einzigen Antimonminerals Meneghinit ($\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$) schließen läßt.

Spuren von Zinn konnten in den oberschlesischen Bleiglanzen S 32, S 28, S 34, S 1 qualitativ nachgewiesen werden. Nach Konzentratanalysen der Deutschbleischarley-Grube⁵⁾ ist es im dortigen Bleiglanz bis zu 0,0001 % vorhanden.

Drei oberschlesische Bleiglanze (S 1, S 31, S 34) wurden auf Wismut untersucht. Die gefundenen Werte betrugen bis zu 0,001 %, lagen also innerhalb der Fehlergrenze. Die übrigen analysierten Bleiglanze (vgl. Tabelle I, S. 222) verschiedener oberschlesischer Vorkommen enthielten, abgesehen von Spuren, keines der genannten Metalle As, Sb, Sn, Bi.

Zum Vergleich mit den oberschlesischen wurden einige andere Bleiglanze von metasomatischen Lagerstätten auf ihren Gehalt an As, Sb, Sn, Bi geprüft. Es enthielt der Bleiglanz:

S 26 aus Joplin, S. W. Missouri, V.S.A.			
As	Sb	Sn	Bi
—	—	—	—
S 55 aus Bleiberg, Kärnten			
0,09 %	—	—	Spur
S 72 aus Altenberg b. Aachen			
0,10 %	0,05 %	—	—

Vergleicht man nun die oberschlesischen Bleiglanze hinsichtlich ihres Gehaltes an As, Sb, Sn, Bi mit den oben erwähnten drei verschiedenen Bleiglanzen, die ebenfalls von metasomatischen Lagerstätten stammen, so sind Ähnlichkeiten im Stoffbestand unverkennbar. Sie drücken sich aus im Fehlen bzw. nur spurenweisen Auftreten von Antimon, Zinn und Wismut und im Fehlen von Arsen bzw. im Auftreten dieses Elementes in einem geringen, gleichen Prozentsatz. Trotz Überschreitung der Grenze von 0,05 % As wurden auch hier wie im Bleiglanz S 34 von Trzebieńka keine Arsenminerale gefunden.

β) Niederschlesien. Die Bleiglanze des Niederschlesischen Gebietes stammten von Lagerstätten der Gruppen II, III, und IV gemäß der folgenden Einteilung (nach Petraschek 1933 S. 51).

⁵⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dipl.-Bergingenieur Eisentraut, Breslau.

A. Erzlagerstätten des Isergebirgsorthogneises.
Querbach

B. Erzlagerstätten des Riesengebirgsgranites.

Arnsberg	Rudelstadt
Harrachsdorf	Seiffersdorf
Schreiberhau	Jannowitz
Rothenzechau	Altenberg
Haselbach	Kolbnitz
Kupferberg	Berbisdorf

C. Erzlagerstätten des Lausitzer Granits
Nieder-Ludwigsdorf

D. Hydrothermale Lagerstätten im Glatz-Reichensteiner
Gebirge.

Reichenstein	Leuthen
Jauernig	
Erzgänge im Altvatergebirge	
Zuckmantel	Dürrseifen

E. Erzführende Schwerspatgänge im Eulengebirge und
Waldenburger Bergland.

Gaablau	Breitenhain
Gottesberg	Oberweistritz
Bärsdorf	Steinkunzendorf
Dittmannsdorf	Lampersdorf
Hohgiersdorf	Silberberg.

Die Analysenergebnisse (vgl. Tabelle I, S. 222 ff.) zeigen, daß die niederschlesischen Bleiglanze im Gegensatz zu den recht reinen ober-schlesischen häufiger Beimengungen von Arsen, Zinn und Wismut sowie durchgehends Antimon führten. Hierbei zeichneten sich wiederum die Bleiglanze von den Lagerstätten des Riesengebirgskontaktes im allgemeinen durch reichlichere Gehalte an diesen Verunreinigungen aus. Dies dürfte wohl auf die Genese (insbesondere Temperaturverschiedenheit) zurückzuführen sein.

Das häufige Vorkommen von Arsen (0,01—0,3%) in den Bleiglanzen der Riesengebirgslagerstätten steht im Einklang mit dem ausgesprochenen Reichtum an Arsenerzen dieses Gebietes. Die Bleiglanze führten hier auch öfters einen höheren Gehalt an Antimon (bis 0,8%) als die Mehrzahl der übrigen niederschlesischen (meist in Form von eingeschlossenen Sb-Mineralien). Als besonders charakteristisches Merkmal enthielten sie mit wenigen Ausnahmen etwas Wismut (0,01—0,05%), die Rothenzechauer Bleiglanze sogar 1% und mehr. Bemerkenswert ist ferner ein geringer Zinngehalt (0,01 bis 0,05% einer Anzahl Bleiglanze von Lagerstätten, die sämtlich am Ostrand des Riesengebirges liegen: Rothenzechau, Haselbach,

Kupferberg-Jannowitz und Altenberg. Etwas Selen fand sich in den Bleiglanzen S 16 von Rothenzechau und S 43 von Arnsberg.

Hieran schließt sich ein Bleiglanz aus Nieder-Ludwigsdorf bei Görlitz, nahe dem **Lausitzer Granit**. Auch diese Analysen ergaben einen beträchtlichen Gehalt an Arsen (0,9%) und Antimon (0,5%) sowie etwas Wismut (0,05%); Zinn fehlte.

Die Bleiglanze aus dem **Altvatergebirge** zeigten Ähnlichkeiten im Stoffbestand mit denen der Riesengebirgslagerstätten: Arsen im Bleiglanz S 68 von Dürseifen zu 1,6%, Antimon 0,1—0,3%, Zinn im Bleiglanz S 60 von Zuckmantel 0,01%, Wismut 0,04% im Bleiglanz S 68 von Dürseifen. Letzterer führte auch etwas Selen.

Die Bleiglanze des **Reichensteiner Gebirges** waren schon etwas reiner als die vorigen. Arsen (0,3%) enthielt nur der Bleiglanz aus Jauernig in Böhmen, Antimon war bis zu 0,15% vorhanden; Zinn und Wismut fehlten.

Der Bleiglanz S 70 von Querbach im **Isergebirge** enthielt etwas Arsen (0,02%), ein wenig Antimon (0,09%) und eine Spur Wismut.

Durchschnittlich waren die Bleiglanze von den Lagerstätten des **Waldenburger- und Eulengebirges** am reinsten von allen niederschleischen. Arsen enthielten sie mit Ausnahme der Bleiglanze S 67 von Gaablaw (0,05% As) und S 71 von Hohgiersdorf (0,07% As) nicht. Diese beiden Erze wichen auch durch ihren höheren Antimongehalt (Beimengung von Sb-Erzen) (0,5% Sb) von allen anderen dieses Gebietes ab. Im übrigen war Antimon nur in Höhe von 0,1—0,2% darin enthalten. Zinn führte allein der Bleiglanz S 71 von Hohgiersdorf (0,02% Sn). Wismut fehlte abgesehen von Spuren durchgehends. Nach Petraschek (1933 S. 47) weist der Mineralbestand und die Struktur dieser Lagerstätten bereits auf kühlere Bildungstemperaturen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden 111 Bleiglanze insbesondere aus Schlesien, 14 Zinkblendenden und 10 andere Erze auf feinste, mechanisch nicht trennbare Beimengungen an As-, Sb-, Sn- und Bi-haltigen Verbindungen untersucht.

2. Durch die Untersuchung zahlreicher Bleiglanze wurde belegt, daß die Destillationsmethode nach der „Breslauer Vorschrift“ ein sicheres Verfahren zur Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn darstellt, ein Verfahren, das zudem außerordentlich schnell und bequem zum Ziele führt (H. Biltz u. K. Hoehne 1934). 4 Proben konnten leicht an einem Tage erledigt werden, wobei nur die Zinnbestimmungen sich bis zum nächsten Tage erstreckten. In ähnlicher

Weise bewährte sich das für Bleiglanz ausgebaute Bestimmungsverfahren von Wismut nach Blumenthal. Hiernach konnte am Tage in 6—8 Erzproben der Wismutgehalt bestimmt werden. Auch hier wurde durch die gute Übereinstimmung der Parallelbestimmungen bewiesen, daß es sich um ein sehr genaues und zuverlässiges Verfahren handelt.

Genauigkeitsgrenzen: Es ließen sich noch ermitteln

As	Sb	Sn	Bi
0,01%	0,03%	0,005%	0,002% bei sehr geringem, 0,005% bei höherem Gehalt.

3. Alle analysierten Erze wurden zugleich chalkographisch auf Art, Größe, Beschaffenheit und Verbandsverhältnisse etwaiger erzmikroskopisch feststellbarer Fremdsubstanzen genauestens untersucht und bei Auswertung der Analysenergebnisse die dabei gemachten Beobachtungen sorgfältigst berücksichtigt.

4. Arsen und Wismut waren in Bleiglanzen, die keine chalkographisch feststellbaren Einlagerungen von As- und Bi-Erzen enthielten, nur in sehr untergeordneten Mengen vorhanden. So ließ sich bei As-Gehalten von 0,05 % und mehr stets ein Arsenerz im Anschliff nachweisen, von 0,05 % Wismut und darüber stets ein Wismuterz.

Anders verhielt sich Antimon, das vielfach in erheblichen Mengen (0,4 % und darüber) in den Bleiglanzen vorhanden war, ohne daß chalkographisch irgendwelche Antimonminerale nachgewiesen werden konnten. Diese ausgesprochene Neigung des Antimons in diesen erheblichen Mengen im Bleiglanz feinst dispers aufzutreten, wurde gedeutet als anomale Mischbarkeit von Antimonmineralien (Fahlerz?) mit Bleiglanz. Eine ähnliche, feinst disperse Anreicherung ließ sich feststellen für Zinn in den Mineralien: Zinkblende, Kupferkies und Fahlerz, die jedoch in diesem Falle auf echt isomorpher Mischbarkeit beruhen dürfte. Es bleibt noch die Frage offen, in welcher Form das Zinn in den untersuchten zinnhaltigen Bleiglanzen vorliegt. Die Tatsache, daß bei Zinngehalten von 0,1 % Sn und darüber keine Zinnminerale gefunden wurden, und andererseits meist nur sehr geringe gleichmäßige Zinngehalte von wenigen hundertstel Prozent in den Bleiglanzen festgestellt werden konnten, legt ebenfalls eine irgendwie strukturbedingte feinste Verteilung von Zinnmineralien (Zinnkies?) im Bleiglanze etwa als anomale Beimischung nahe.

5. Es zeigte sich, daß genetisch wesentlich verschiedene Lagerstätten diese Verschiedenheit auch in den Verunreinigungen des Bleiglanzes und der anderen untersuchten Erze widerspiegeln. So wiesen z. B. die Bleiglanze aus den Lagerstätten des Waldenburger-

und Eulengebirges untereinander verwandte Züge in bezug auf ihre Verunreinigungen an As, Sb, Sn und Bi auf; desgleichen die Bleiglanze der Riesengebirgslagerstätten, die sich jedoch von den eben erwähnten durch einen häufigeren Gehalt an As, Sn und Bi deutlich abhoben. Eine Mittelstellung nahmen die Bleiglanze des Reichensteiner Gebirges ein. Von all diesen niederschlesischen Bleiglanzen unterschieden sich schließlich ganz auffallend die oberschlesischen durch ihren hohen Reinheitsgrad. Sie enthielten die genannten Verunreinigungen nicht oder nur in Spuren.

6. Außer den schlesischen wurden hier noch zum Vergleich 15 Bleiglanze aus schlesischen Nachbargebieten und von anderen deutschen Vorkommen, 6 weitere europäische, 6 außereuropäische, 9 Bleiglanze aus Freiberg in Sachsen und 30 aus Grund im Oberharz untersucht, welche die hier gefundenen Verunreinigungsgesetzmäßigkeiten bestätigten.

Literaturverzeichnis.

- Berg, G., Die Erzlagerstätten der nördlichen Sudeten. Abhandl. d. Preuß. Geolog. Landesanstalt Berlin 75, 1930.
- , Zur Genesis und Systematik schlesischer Erzlagerstätten. Zbl. f. Mineral. 21, 232, 1922.
- , Erzganggebiet Altenberg (Schlesien). Zbl. f. Mineral. 21, 226, 1920.
- Biltz, H. und W., Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1930.
- Biltz, H., Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn. Zeitschr. f. analytische Chemie 81, 82ff., 1930.
- Biltz, H. u. Hoehne, K., Über die Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in Bleiglanzen und ähnlichen Mineralien. Zeitschr. f. analytische Chemie 1934 (im Druck).
- Beyschlag, F., Krusch, P., Voigt, J. H. L., Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, Bd. 1 und 2. Stuttgart 1914.
- Blumenthal, H., Über ein Verfahren für die Trennung von Blei und Wismut. Zeitschr. f. analytische Chemie 78, 206, 1929.
- Dahlgrün, F. F., Die jungpaläozoischen Erzgänge des Harzes. Jahrbuch Hallesch. Verb. 8, Lfg. 2, 1929.
- Ehrenberg, H., Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS_2 -Gele insbesondere auf metasomatischen Bleizinkerz-Lagerstätten. Neues Jahrbuch f. Mineral. B 57, Abt. A, 1303—1320, 1928.
- Eisentraut, O., Die Versorgung Deutschlands mit Erzen und Metallen. Schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur, 105. Jahresbericht 1932.
- , Der oberschlesische Bergbau. Schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur, 106. Jahresbericht 1933.
- Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII, Oslo 1927; desgl. VIII, Oslo 1927.
- Groß, R. und N., Die Atomanordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsflächen gesetzmäßig verwachsener Kristalle. Neues Jahrbuch f. Mineral. B 48, 113, 1923.
- Müller, H., Die Erzgänge des Freiburger Bergreviers. Monographie zur geologischen Spezialkarte von Sachsen, Leipzig 1901. Auch Zbl. f. Mineral. 1901, 236ff.
- Neuhaus, A., Die Arsen-Goldlagerstätte von Reichenstein i. Schlesien. Archiv f. Lagerstättenforschung, H. 56, Berlin 1933.
- , Über anomale kristallisierte Mischsysteme vom Typus des sog. Eisensalmiaks. Ztschr. Chemie der Erde V, 554—624, 1930.
- Niggli, P., Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. z. prakt. Geol. u. Bergwirtschaftslehre, Halle 1925.
- Petrascheck, W. E., Die Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges. Archiv f. Lagerstättenforschung, H. 59, Berlin 1933.
- Pietzsch, K., Die geologischen Verhältnisse der Oberlausitz zwischen Görlitz, Weißenberg und Niesky. Zeitschr. d. deutschen Geologischen Gesellschaft 1909.
- Sachs, A., Die Bodenschätze Schlesiens, Leipzig 1906.
- Schneiderhöhn, H., Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-, Zink- und Kieserzen der Deutsch Bleischarley-Grube, Beuthen (O.-S.). Zeitschr. Chemie der Erde V, 385, 1930.

- Schneiderhöhn, H., Erzlagerstätten. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl., III. Bd., Jena 1933.
- , Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten (besonders im auffallenden Licht). Berlin 1922.
- Schneiderhöhn, H. und Ramdohr, P., Lehrbuch der Erzmikroskopie. 2. Bd., Berlin 1931, 1. Bd., 1. Hälfte.
- , Anhang: Erzmikroskopische Bestimmungstabeln.
- v. Scotti, H., Mikroskopische Untersuchung der Mineralien von Oberharzer Erzgängen. Zeitschr. Metall u. Erz 20, 1—5, 1923.
- Spangenberg, K. und Neuhaus, A., Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sog. anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung. Zeitschr. Chemie der Erde V, 437—528, 1930.
- Spangenberg, K., Über die mineralchemische Bedeutung von Analogien im Feinbau der Kristalle. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, 103. Jahresber. 1930.
- Stauffacher, J., Der Goldgangdistrikt von Altenberg (Schlesien). Zeitschr. f. prakt. Geologie 23, 53, 1915.
- Traube, H., Die Minerale Schlesiens. Breslau 1888.
- Wernicke, Ferd., Die primären Erzminerale der Deutsch-Bleischarley-Grube bei Beuthen (O.-S.). Archiv f. Lagerstättenforschung 53, 1931.
- Zimmer, E., Beiträge zur Kenntnis der edlen Quarzformation Freibergs unter Berücksichtigung der Silberträger. Diss. Freiberg 1934 (noch nicht veröffentlicht).
-

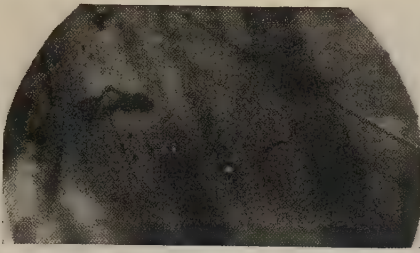


Fig. 1.



Fig. 2.

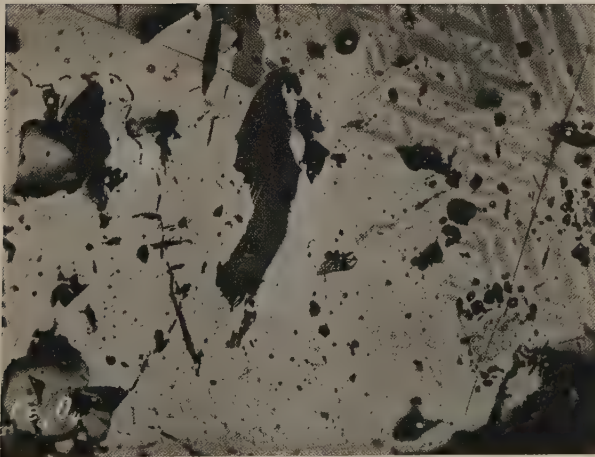


Fig. 3.

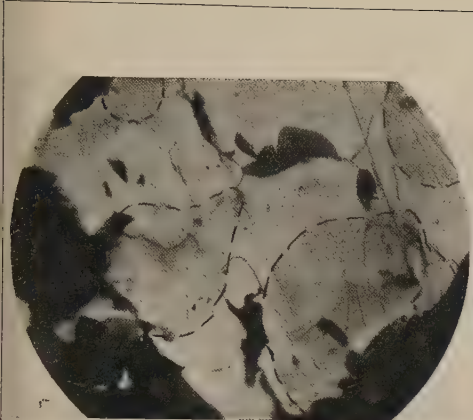


Fig. 4.

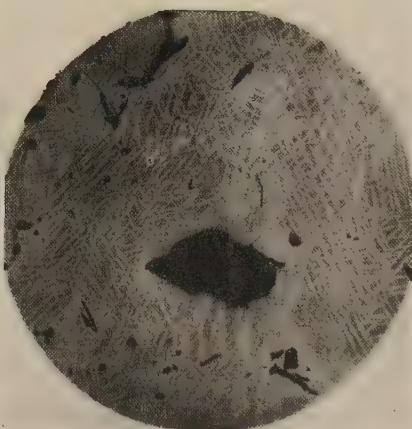


Fig. 5.

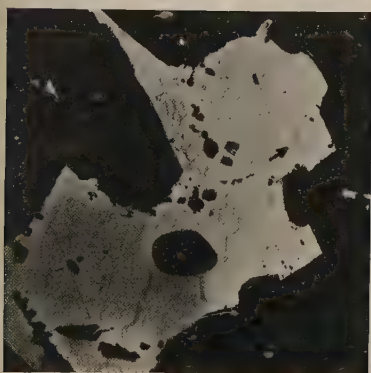


Fig. 6.

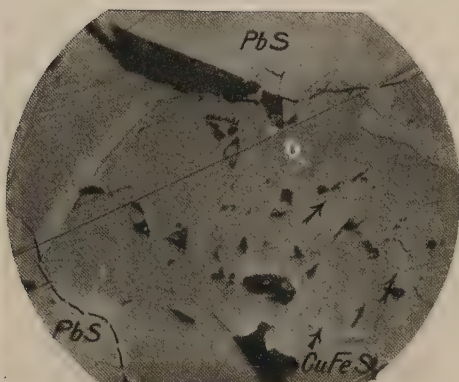


Fig. 7.

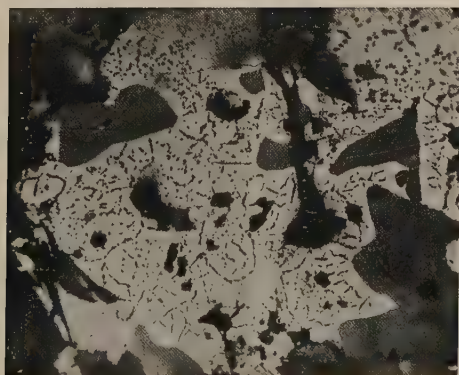


Fig. 8.

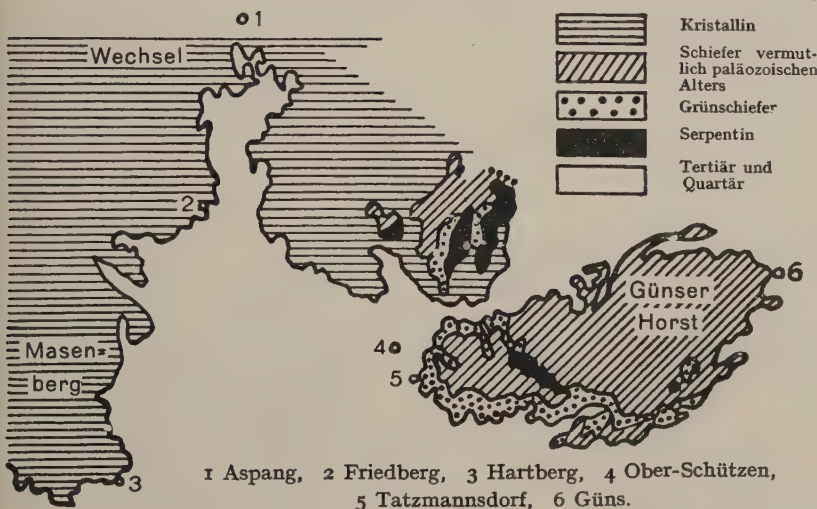
Der Säuerling von Oberschützen im Burgenlande.

Von E. Dittler und R. Dworzak

mit einer geologischen Skizze von O. Kühn.

I. Geologischer Teil.

Am Ostrande der Alpen entspringen, den großen Abbrüchen folgend, mehrere Gruppen von Mineralquellen, von denen jene der sog. „Thermenlinie“ die bekanntesten sind. Südlich von ihnen,



Geologische Skizze der Friedberger Bucht im Burgenlande (mit Benutzung der geologischen Übersichtskarte von Österreich von H. Vettors). Maßstab 1:500000.

im mittleren Burgenlande tritt bei den Orten Sauerbrunn, Schwarzenbach, Kobersdorf, Deutsch-Kreutz und Piringsdorf eine weitere Gruppe von Säuerlingen auf. Noch weiter südlich, zwischen dem sog. „Günser Horst“ und dem kristallinen Gebirgssporn von Hartberg (Masenbergmassiv), also im Inneren der Friedberger Bucht, die wieder den nördlichsten Abschnitt des großen oststeirischen Beckens darstellt, befindet sich eine dritte, weniger bekannte Quellengruppe. Von ihr sind die Tatzmannsdorfer Quellen wenigstens balneologisch¹⁾, wenn auch nicht geologisch bekannt, von den übrigen

¹⁾ J. Kenett im Österreichischen Bäderbuch 1926, S. 36—39. Ferner J. Kenett, Der Bodenaufbau Österreichs, seine Warmquellen und Mineralwässer. Wiener Medizin. Wochenschrift, 1934, Nr. 29.

wissen wir dagegen so gut wie gar nichts. Wohl die ergiebigste und praktisch wertvollste unter diesen ist der Sauerling von Oberschützen.

Seine ungefähre Lage ist auf der Spezialkarte¹⁾ zu ersehen und zwar ist die Gastwirtschaft, in deren Nähe sich die ältesten Quellen befanden, auf den älteren Ausgaben des Kartenblattes (z. B. von 1882) mit „Sauwirth“, auf den neueren (z. B. von 1925) mit „Waldwirt“ bezeichnet. In der auf das Gebiet bezüglichen Literatur befindet sich

A. Bohrung bei Oberschützen.

Maßstab 1:100.

Meter # 0-00	Bohrung I	Bohrung II	Meter # 0-00-1
	Gelber sandiger Lehm	Gelber sandiger Lehm	
-1-30			-1-00-
	Grauer sandiger Tegel	Grauer sandiger Tegel	
-3-90			
-4-20	Letztiger Sand mit kleinem Schotter		-4-30-
	Brauner sandiger Tegel mit Kohlespuren	Grauer sandiger Tegel mit kleinem Schotter	
-5-30			-5-50-
	Tegel mit Schotter und Sand	Schwarzer sandiger Tegel	-5-80-
-6-10		Grauer sandiger Tegel	-6-62-
	Brauner Schotter mit Sand	Schotter mit Tegel	-7-00-
-7-80		Grauer Schotter mit Sand	
-8-20	Gerölle		-8-20-

nur bei V. Hilber²⁾ eine Angabe: „Wirtshaus zum lustigen Waldwirt (Sauwirt der Karte). Auf der Karte ist ein Sauerbrunn angegeben, welcher nicht mehr in Gebrauch ist. Statt dessen sind südöstlich von diesem Punkt zwei, in steinerne Kränze gefaßte Quellen zu sehen, aus denen ununterbrochen Gasperlen aufsteigen.“

Heute sind auch diese nicht mehr in Gebrauch und verfallen. Dagegen wurden zwei, auf Veranlassung der Gräfin Penn-Auersberg in der Nähe abgeteufte Bohrungen fündig³⁾.

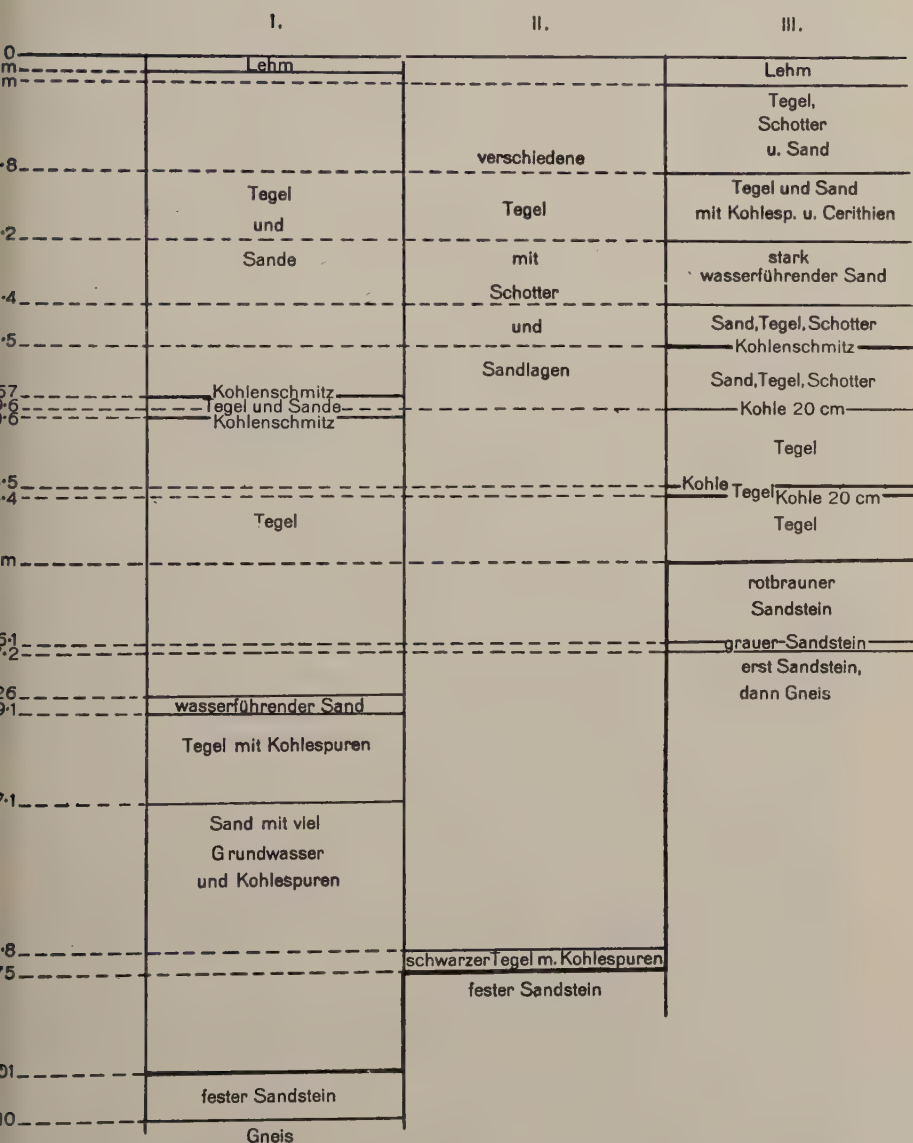
¹⁾ Österreichische Spezialkarte 1:75000, Blatt Hartberg-Pinkafeld.

²⁾ V. Hilber 1895 (Lit.-Verz. am Schlusse der Arbeit), S. 413.

³⁾ Herrn Ing. M. Spendul sind wir für die freundliche Mitteilung dieser und der folgenden Bohrprofile, den Firmen Latzel & Kutscha und Tauchener

B. Bohrung bei Oberschützen.

Maßstab 1:1500.



Die beiden Bohrungen zeigen die auf Seite 270 beigefügten Profile.

Aus diesen Profilen kann man nur wenig entnehmen. Mehr dagegen aus drei anderen Bohrungen, welche in der näheren Umgebung

Kohlengewerkschafts A. G. für die Erlaubnis zu deren Veröffentlichung zu Dank verpflichtet.

wesentlich tiefer, zwei davon angeblich bis auf das Grundgebirge niedergebracht wurden. Profil I stammt von der Parzelle 1148 in Oberschützen, Profil II aus dem Internat der evangelischen Schule in Oberschützen, Profil III von der Parzelle 1165, nordöstlich von Willersdorf (nördlich von Oberschützen). Vgl. die Profile 271.

In allen drei Profilen folgt über Gneis (wie wir sehen werden wahrscheinlich nicht anstehend, sondern in Riesenblöcken) zunächst fester Sandstein, dann eine Folge von vorwiegend Tegel mit untergeordnet Sand und Schotter, stets mit dünnen, kohligen Lagen, endlich jüngere Schotter und Lehme.

Stratigraphie.

Zur Beurteilung dieser Schichtfolge müssen wir die Stratigraphie der ganzen Friedberger Bucht, wie sie durch die grundlegenden Untersuchungen von A. Winkler v. Hermaden festgestellt wurde, beachten. Denn ohne deren Heranziehung wäre man leicht geneigt, die Tegel als pannonisch zu betrachten, zumal auf der älteren Manuskriptkarte V. Hilbers, wie auf der Karte von Winkler 1933, Fig. 1 die Congerienschichten gerade bis zu diesem Punkte reichen.

Die Basis der jüngeren Ablagerungen bilden die (helvetischen?) Sinnersdorfer Konglomerate, meist grobe Blockschichten, welche den Grundgebirgssaum begleiten. Zu ihnen rechnet H. Mohr aber auch „graue, plastische Letten mit Pflanzenabdrücken und Kohlen Spuren, lehmige Sandbänke mit Konglomeratlagen“¹⁾ und S. 368 schreibt er: „das grobe Sediment tritt zurück und es überwiegen gut geschichtete (bis etwas geschieferte) unreine Tegel und Sande über eingeschaltete Kiesbänke mit vorherrschend Kiesgeröllen. Die Tegel sind bald mehr braun, sandig und lehmähnlich, bald etwas glimmerig, plastischer und blaugrau. Die plastischeren Tegel zeigen sich häufig mit reichlichen Blattabdrücken, unter denen neben verstreuten Blättern von Laubhölzern besonders schilfähnlichen Pflanzen eine bedeutende Rolle zukommt“.

Eine eingehende Gliederung dieses Schichtgliedes hat A. Winkler gegeben. Aus dieser ist für uns der oberste Horizont mit Riesenblöcken von besonderem Interesse.

Das marine Torton ist hauptsächlich bei dem Orte Wiesfleck, nordöstlich von Pinkafeld aufgeschlossen. Schon V. Hilber²⁾ erwähnte von hier und von einer Lokalität zwischen Wiesfleck und Schreibersdorf *Conus*- und *Trochus*steinkerne, *Pecten reussi* Hoernes und *Clypeaster aff. pyramidalis* Mich. A. Winkler

¹⁾ H. Mohr 1913, S. 370.

²⁾ V. Hilber 1895, S. 394.

v. Hermaden fand dort¹⁾ schlecht erhaltene Pecten, Lucina und Seeigel, denen er später noch Cardita, Corbula und Cerithium zufügte. Am Kirchenried bei Wiesfleck fand er zwei Korallen; die eine war eine wohlerhaltene *Orbicella reussiana* E. & H., die andere eine unbestimmbare, großkelchige *Favia*. Auch in der geolog.-paläontolog. Abteilung des Naturhistorischen Museums Wien liegt eine *Orbicella reussiana* von dort.

Diese Marinschichten entwickeln sich nach A. Winkler²⁾ allmählich aus den Sinnersdorfer Schichten und wurden von ihm ebenfalls eingehender gegliedert³⁾. Bemerkenswert ist dabei der auf die Sinnersdorfer Schichten folgende Sandzug, an dessen Basis vermutlich die Kohlenvorkommen von Schreibersdorf, Tauchen usw. liegen. Wie F. Klingner⁴⁾ mitteilt, schlägt A. Winkler neuerdings für diese Lage den Namen Tauchner Schichten vor.

Sarmat ist nach A. Winkler⁵⁾ in Form von Schottern, Sanden, Tegeln, Algen- und Bryozoenkalken entwickelt. Im südlich anschließenden Gebiet fand W. Brandl⁶⁾ auch Mergel mit Foraminiferen, grüne Tone mit Cerithien und Cardien, bei Grafendorf und Lafnitz auch Tone mit Pflanzenresten. Im Gebiete von Pinkafeld fand H. Winkler⁷⁾ die unteren Schichten vorherrschend tegelig-sandig, die höheren sandig-schottrig ausgebildet.

Das Pannon ist nach A. Winkler⁸⁾ in Form von Tegelmargeln und Feinsanden ausgebildet, aus denen auch wiederholt Pflanzenreste, Lignite und Kohlenspurten erwähnt wurden, so von V. Hilber⁹⁾ aus der Pöllauer Bucht, von Seibersdorf, Kemetten, Oberwarth usw.

Wir finden also Tegel, welche mit jenen der Oberschütznener Bohrung vergleichbar wären, sowohl in den Sinnersdorfer Schichten, als auch an der Basis des marinen Torton, im Sarmat und Pannon, nicht nur der Friedberger, sondern auch der nördlich anschließenden Landseer Bucht. Der Fund von Cerithien in ziemlicher Höhe des Profils III dürfte aber genügen, um wenigstens das Pannon auszu-schließen. Zur genaueren Parallelisierung müssen wir aber vor allem die, wenn auch schwachen Kohlenhorizonte heranziehen.

Die Kohlebildungen der Friedberger Bucht wurden von W. Petrascheck zusammenfassend dargestellt¹⁰⁾. Es scheint aber zwei Horizonte mit Kohlen oder Kohlespurten zu geben, die in der Literatur mitunter zusammengeworfen erscheinen.

¹⁾ A. Winkler v. Hermaden 1927, S. 100 und 1933, S. 88.

²⁾ 1933, SB., S. 87.

³⁾ Ebenda S. 83—86.

⁴⁾ 1934, S. 17.

⁵⁾ 1927, S. 100.

⁶⁾ 1931, S. 367.

⁷⁾ 1933, SB., S. 92.

⁸⁾ Ebenda

S. 92. ⁹⁾ 1895, S. 405, 407, 408, 410, 411.

¹⁰⁾ 1925, S. 223—226.

So hat H. Mohr bereits Kohlespuren aus dem großen Hartberg-Tunnel der Wechselbahn¹⁾, von der Trasse zwischen Hartberg- und Wiesenhöfer-Tunnel²⁾ und aus dem Wiesenhöfer-Tunnel nördlich Friedberg³⁾ beschrieben. H. Mohr setzt sie in die Sinnersdorfer Stufe und spricht von Kohlestrünken, wahrscheinlich Schwemmh Holz, das in eine schwarze, teilweise pechglänzende Braunkohle verwandelt ist. Auch W. Petrascheck spricht⁴⁾ von Glanzkohlefunden, die in Blockschottern gemacht wurden, leider ohne Angabe der Lokalitäten.

Jünger als dieser, den oberen Sinnersdorfer Schichten angehörige Horizont ist jener der größeren Lignitlager von Sinnersdorf, Talheim, Schreibersdorf, Tauchen und Mariasdorf, der nach den Beschreibungen von W. Petrascheck, K. Liebscher, A. Winkler und neuerdings von F. Klingner den Basisschichten des marinen Torton („Tauchener Schichten“) angehört⁵⁾. In der nördlich anschließenden Landseer Bucht würde ihnen nicht der Brennberger Horizont entsprechen, sondern die Lignitflötzchen an der Basis der Ritzinger Sande⁶⁾.

Parallellisierung der Bohrungen.

Bezüglich der Gneisunterlage teilte uns Herr Dr. A. Winkler v. Hermaden freundlicherweise mit, daß nach seiner Meinung die Bohrungen, speziell jene von Willersdorf, den anstehenden Gneis nicht erreicht haben, daß sie vielmehr in den Riesenblöcken der oberen Sinnersdorfer Schichten endigten⁷⁾. Die Bohrungen haben also nur den Sinnersdorfer Blockhorizont erreicht, und die marine Tortonserie mit den kohleführenden Tegeln an ihrer Basis durchteuft. Im obersten Teil dürfte auch etwas Sarmat vertreten sein, zumal dieses in unmittelbarer Nachbarschaft ansteht⁸⁾.

Tektonik.

Während die Großtektonik des Alpenostrandes durch die von Süd nach Nord fortschreitende Winklersche Wellenbewegung⁹⁾ eine ausgezeichnete und wohl allgemein anerkannte Erklärung gefunden hat, ist über die jüngere Bruchtektonik noch wenig bekannt. Zwar hat

¹⁾ 1913, S. 265. ²⁾ Ebenda, S. 369. ³⁾ Ebenda S. 370. ⁴⁾ 1925, S. 224.

⁵⁾ Nicht Basisbildungen der „Friedberg Schichten“, wie F. E. Klingner 1934, S. 17, im Anschluß an frühere Auffassungen annimmt.

⁶⁾ Etwa den, in die Auwaldschotter der Landseer Bucht eingeschalteten Tonlagen mit Flötzchen vergleichbar, siehe R. Janoschek 1931, S. 62 und A. Vendl 1930, S. 22.

⁷⁾ In ähnlicher Weise, wie er dies 1933, S. 88 von einer Bohrung in Pinkafeld beschrieb.

⁸⁾ Vgl. die Kartenskizze von A. Winkler 1933, Abb. 1 (Lit.-Verz.).

⁹⁾ A. Winkler v. Hermaden, besonders 1927, S. 103.

A. Winkler v. Hermaden¹⁾ kurz erwähnt, daß Sinnersdorfer und Friedberger Schichten, sowie das marine Torton starke tektonische Neigungen, Verwürfe und bruchförmige Kleintektonik zeigen und auf der Kartenskizze von 1933, Fig. 1 mehrere Brüche eingezeichnet, seine Detailaufnahmen sind aber noch nicht veröffentlicht.

H. Mohr hat bereits 1913²⁾ im Gebiete der Wechselbahn, besonders im großen Hartberg und im Wiesenhöfer-Tunnel, sowie zwischen Tauchen-Schaueregg und Spital eine Reihe von tektonischen Störungen beschrieben, welche hauptsächlich die Grenze von Wechsel- und Kernserie, sowie jene von Kristallin und Sinnersdorfer Schichten betreffen. Vergleichen wir die Angaben Mohrs, so fällt zunächst auf, daß die tektonischen Grenzen (nur in den Tunnels!), die Verknüpfungszonen und die Stauchungserscheinungen in den Sinnersdorferschichten fast durchwegs NNW—SSO streichen; daß aber daneben noch N—S gerichtete Klüfte in den Sinnersdorferschichten und ebenso streichende Lettenklüfte im Kristallin existieren.

W. Petrascheck³⁾ verlängert die von H. Mohr beschriebenen Brüche im großen Hartberg- und im Wiesenhöfer-Tunnel SSO über Tanzegg bis Sinnersdorf, wo noch eine Aufrichtung der Schichten erfolgte. Dieser große Bruch stellt nach ihm eine Wiederbelebung der alten tektonischen Linie, der Westgrenze der Wechseldecke, dar. Nach zwei, leider nur kurzen Begehungen könnte man zweifeln, daß hier nur ein Bruch vorliegt, und vermuten, daß es sich um mindestens zwei parallele Brüche handelt. Leider treten im Tertiär der Friedberger Bucht geologische Erscheinungen nur selten morphologisch hervor, man ist daher auf die Verbindung ziemlich entlegener Aufschlüsse angewiesen.

Am deutlichsten tritt wohl ein Bruch hervor, der im Kristallin des oberen Pinkatales beginnt⁴⁾, ungefähr bis zur Einmündung des Schäffernbaches verfolgbar ist und dann verschwindet. In seiner Verlängerung wird weiter südlich das, offenbar für den unansehnlichen Fluß viel zu breite, sumpfige und tiefgelegene Serautal sichtbar⁵⁾. An dieser tektonischen Linie liegt auch der Säuerling von Oberschützen. An ihr ist, wie Winklers Karte 1933, Fig. 1 zeigt, der Ostflügel gegen den Westen abgesunken⁶⁾.

¹⁾ 1926, S. 65.

²⁾ H. Mohr 1913, S. 365—370.

³⁾ 1925, S. 179.

⁴⁾ Ungefähr beim W des Wortes Wiesenhöf der Spezialkarte.

⁵⁾ Es liegt durchschnittlich 10 m tiefer als das in geringer Entfernung fast parallelaufende Pinkatal.

⁶⁾ Parallel mit dieser Linie und zwar NO vom oberen Pinkatal, zeichnet Mohr auf der Karte zur Wechselbahnarbeit einen kleinen Bruch im oberen

Parallel mit dieser Linie verläuft eine weitere Linie offenbar tektonischen Ursprungs, auf die bereits K. Hinterlechner in anderem Zusammenhange aufmerksam gemacht hat¹⁾, das Tauchental von Maltern (wo ein Sauerling entspringt) bis zu dem Sauerling NO von Neustift. Diese Linie, etwas westlich des heutigen Tauchenbaches gelegen, wurde auch im Tauchener Braunkohlenbergbau von W. Petrascheck, A. Winkler v. Hermaden, K. Liebscher und neuerdings von F. E. Klingner²⁾ als Verwerfung von 85—190 m Sprunghöhe beobachtet. Unweit dieser Bruchlinie liegen auch die von A. Winkler v. Hermaden entdeckten miozänen Andesit- und Tuffvorkommen³⁾. K. Hinterlechner wies aber noch für drei Täler des Kristallinanteils tektonische Anlage nach: das Stubental, mit den Sauerlingen von Stuben und Rettenbach⁴⁾, in dessen Verlängerung übrigens die Quellen von Jormannsdorf und Tatzmannsdorf liegen. Ferner das Tal Kirchschlagl-Maltern, an dessen Einmündung in das früher erwähnte Tauchental der Sauerling von Maltern liegt⁵⁾ und in dessen Verlängerung und Schnitt mit dem Seraubach die Oberschützener Quelle liegt. Weiter das Glasbachtal mit der Sauerquelle von Goberling, das sich nach SSW durch einen scharfen Abbug des Tauchentals bis Schlaining mit der bekannten Antimonitlagerstätte verlängert⁶⁾.

Diese drei Täler verlaufen parallel, NNO—SSW. Im Zusammenhange mit den NNW streichenden Serau- und Tauchenbruch, sowie den N—S streichenden Mohrschen Klüften im Kristallin und Sinnerdorfer Konglomerat der Wechselbahnlinie wird man unwillkürlich an die Angaben L. v. Loczys erinnert⁷⁾, der die pannonischen Schichten westlich des Plattensees von NNW—SSO, N—S und NNO—SSW streichenden Verwerfungen durchzogen fand und von ihnen vermutet, daß sie einerseits bis ins Alföld, andererseits bis in die Alpen streichen. Diese Auffassung scheint nicht viel Beifall gefunden zu haben, wenig-

Tauchenbachtal (nicht zu verwechseln mit dem später besprochenen großen Tauchental, das weiter im SO liegt; auch zwei verschiedene Orte namens Tauchen liegen in unserem Gebiet). Auch dieser Bruch setzt sich aus den Wechselgneisen ins Tertiär fort.

¹⁾ K. Hinterlechner 1918, S. 363.

²⁾ F. E. Klingner 1934, Abb. 8.

³⁾ A. Winkler v. Hermaden 1933, Folia Sabariensis.

⁴⁾ K. Hinterlechner 1918, S. 363—364. Herr Chefgeologe Priv.-Doz. Dr. A. Winkler v. Hermaden teilte mir freundlichst mit, daß die Quellen von Tatzmannsdorf auch nach seiner Auffassung mit einem jungen Bruch zusammenhängen, der das Miozän verwirft.

⁵⁾ K. Hinterlechner 1918, S. 348.

⁶⁾ Ebenda, S. 364—365.

⁷⁾ L. v. Loczy 1916, S. 455.

stens teilen sie weder H. Mohr im Kristallin, noch A. Winkler v. Hermaden im Tertiär.

Die von H. Mohr und W. Petrascheck betonte Bedeutung der Grenze von Wechsel- und Kernserie soll keineswegs verringert werden. Betrachtet man die Mohrsche Karte, so sieht man diese Grenze in fast regelmäßigem Zickzack vielfach aus NNW—SSO und NNO—SSW Linien zusammengesetzt. Nach dem von H. Mohr¹⁾ aus dem Wiesenhöfer-Tunnel beschriebenen Beispiel, wo die westliche Scholle mit den Sinnersdorfer Konglomeraten gegenüber der östlichen abgesunken ist, möchte man vermuten, daß der heutige Verlauf dieser Grenze nicht mehr der ursprünglichen, auch nicht der zurückerodierten entspricht, sondern vielfach durch spätere Brüche vorgezeichnet ist.

Auch an der von A. Winkler v. Hermaden nachgewiesenen Schollentektonik der jungtertiären Beckenfüllung besteht kein Zweifel. Daneben scheinen aber auch größere NNW und NNO gerichtete Bruchlinien sowohl die Randgebiete des Kristallins, wie auch die Buchtfüllung zu treffen. Bisher gelang es nicht, dieses Durchstreichen auch tatsächlich zu beobachten. Der auffallende Parallelismus zwischen den von K. Hinterlechner im Kristallin beobachteten Bruchlinien und solchen des Miozäns der Friedberger Bucht, sowie das Auftreten gleichartiger Säuerlinge hier wie dort, legen eine solche Annahme aber wohl nahe. Sie wäre um so interessanter, als damit die Frage einer jüngeren Bruchtektonik, die seit kurzem in miozänen und kalkalpinen Schichten eine große Rolle spielt, auch für das Kristallin aufgeworfen wird, wenn sie auch hier sicher geringere Ausmaße erreicht. Jedenfalls wäre diese Frage eingehendere Untersuchungen wert.

Auch auf der Karte des Günser Horstes von H. v. Bandat²⁾ sieht man deutlich den Verlauf der älteren, NW—SO gerichteten Faltung und Schuppung, besonders durch den Verlauf der Kalkphyllit- und Serpentin-schieferbänder (auch im Serpentin-komplex von Königsbrunn) hervortreten. Sie werden von den NNW—SSO, bzw. NNO—SSW verlaufenden Tälern geschnitten.

Dabei sei hervorgehoben, daß die tektonische Anlage dieser Täler nicht etwa durch den geradlinigen oder parallelen Verlauf erschlossen, sondern durch K. Hinterlechner an Störungszonen nachgewiesen wurde. Auch H. v. Bandat bringt einige neue Belege. Andererseits ist an der tektonischen Natur des Tauchentales infolge der Bergbauaufschlüsse nicht zu zweifeln.

So ergibt sich, daß junge (pliozäne) Störungen fast geradlinig aus dem Kristallin in die jungtertiäre Becken-

¹⁾ H. Mohr 1913, S. 367—368.

²⁾ H. v. Bandat, 1932, Taf. 1.

fällung durchstreichen und daß mit ihnen die jungen Eruptiva, Erzlagerstätten (Antimonit, Pyrit) und Säuerlinge zusammenhängen.

II. Chemischer Teil.

Analysen des Mineralwassers von Oberschützen wurden bisher nicht ausgeführt. Die beiden Verfasser haben das Mineralwasser untersucht und einer eingehenden chemischen Prüfung unterzogen. Die für die chemische Untersuchung nötige Wassermenge wurde in einer Menge von etwa 70 kg an der Quelle selbst entnommen und in wohl verschlossenen Schliffstöpselflaschen in die Laboratorien gebracht.

Das frisch geschöpfte Wasser war vollkommen klar, geruchlos und von prickelnd-säuerlichem Geschmack. Die Reaktion des Mineralwassers entsprach einem p_H -Werte = 6,5 bis 7, war also nahezu neutral. Die Gesamtalkalinität (ccm n/10 HCl pro 100 H₂O) betrug 36,8 ccm. Nach dem Erwärmen reagiert das Wasser deutlich alkalisch. Bei längerem Stehen an der Luft schied sich allmählich ein weißer, langsam braun werdender Niederschlag aus, der in verdünnter Salzsäure leicht löslich war und im wesentlichen aus Karbonaten bestand. Sehr viel rascher erfolgte diese Abscheidung unter Kohlensäureverlust beim Erwärmen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte im Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer und Vakuummantel bei 20° C und führte zu dem Werte $D \frac{20^0}{4^0} = 1,0019$.

Die Temperatur des Säuerlings war 11° C.

Durch die qualitative Analyse wurden von selteneren Elementen nachgewiesen: Li, Sr¹⁾, Mn, Br, J, HPO₄²⁾ion und HBO₂. As und Ba waren wenigstens auf nassem Wege nicht nachweisbar.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

Natrium, Kalium und Lithium: Wassermenge: 10,688 g³⁾, daraus erhalten 2,2674 g Chloride; Ausgewogen: 0,1024 g K₂PtCl₆, d. i. 0,0313 g KCl = 0,0164 g K. Daraus ergibt sich für NaCl 2,2343 g = 0,8789 g Na. Das Gewicht

¹⁾ Das Vorhandensein kleiner Mengen von Sr bei gleichzeitigem Fehlen von Barium in Mineral- bzw. Thermalwässern erklärt W. Noll (Chem. d. Erde 8, 558, 1934) mit dem Durchfließen derselben durch Cölestin führende Sedimentgesteine, deren Cölestingehalt bei Gegenwart von NaCl im Wasser leichter löslich wird. Baryt bleibt unter den gleichen Verhältnissen unangegriffen.

²⁾ Das Eindampfen des Mineralwassers erfolgte in großen Platin- bzw. Quarzschalen.

des amylalkoholischen Auszuges war 0,0024 g Li_2SO_4 für 1000 g Mineralwasser = 0,00039 g Li. Der Li-haltige Rückstand wurde spektrographisch geprüft und Li in einer Konzentration noch unter 0,001 g festgestellt.

Kieselsäure: In 1201 g Wasser fand sich unter dem Abrauchen mit dest. Flußsäure 0,0913 g H_2SiO_3 für 1000 g Wasser.

Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium: Wassermenge 2838 g, daraus nach der Abscheidung der Kieselsäure erhalten: Sesquioxyde 0,0294 g; nach Aufschluß derselben in Soda-Borax wurde das Eisen mittels SnCl_2 reduziert und mit $\frac{n}{100}$ Permanganatlösung titriert; es wurde gefunden 0,0155 g Fe oder auf 1000 g ber. 0,00546 g Fe. Daraus ergab sich für Al: 0,00135 g, weiter wurden gefunden für Ca O: 1,0050 g, daraus für Ca: 0,2531 g ber. für 1000 g Wasser; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3,0042 g = 0,6562 g Mg oder 0,2312 g Mg ber. für 1000 g Wasser.

Mangan: Je 1000 g Mineralwasser wurden eingedampft und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Mangan kolorimetrisch (Kolorimeter von Weller) bestimmt. Es ergab sich als Mittelwert 0,00037 g Mn.

Ammoniak und Salpetersäure. 200 ccm Mineralwasser alkalisch abdestilliert; im Destillat mit Neßler-Reagens 0,16 mg NH_3 gefunden, i. e. 0,8 mg 1000 g. Nach Reduktion mit Dewarda-Legierung abermals abdestilliert; mit Neßler-Reagens 0,11 mg NH_3 , entsprechend 0,40 mg NO_3 , i. e. 2,00 mg NO_3 /1000 g gefunden.

Salpetrige Säure. Die Prüfung mit Naphtylamin und Sulfanilsäure fiel negativ aus.

Schwefelwasserstoff war weder im frischen Wasser noch beim Aufkochen einer schwach angesäuerten Wasserprobe durch Geruch oder mittels Bleiazetapapier, wohl aber an der Quellenöffnung selbst nachweisbar.

Sulfation. 1121,81 g Mineralwasser lieferten 2,3076 g BaSO_4 , i. e. 0,8465 g SO_4 /1000 g.

Die Gesamtkohlensäure wurde in Proben bestimmt, die in Flaschen mit Gummidichtungen dem Laboratorium eingeliefert wurden. Der Inhalt wurde in Zersetzungskolben auf gebrannten Kalk gegossen, nach mehrtägigem Stehen dekantiert und der Kolben mit dem Rückstand an die Fresenius-Classensche Apparatur angeschaltet. Nach Abzug der Korrektur für den Kohlensäuregehalt des Calciumoxyds lieferten 344,48 g Wasser 1,3882 g CO_2 , i. e. 4,0298 g Gesamt- CO_2 /1000 g.

Phosphorsäure. 8,224 kg Mineralwasser blieben längere Zeit in offener Flasche stehen; der sich dabei absetzende Niederschlag enthält erfahrungsgemäß die ganze Phosphorsäure. Er wurde mittels Tauchfilter von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und nach Abscheidung der Kieselsäure in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure nach Woy bestimmt: 0,0280 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ i. e. 0,17 mg HPO_4 /1000 g Wasser.

Chlorion. 200 ccm Wasser lieferten 0,2351 g Halogensilber; daraus nach Abzug der geringen Mengen AgBr und AgJ (siehe folgender Absatz!) errechnet: 0,2890 g Cl/1000 g Wasser.

Brom, Jod, Barium, Strontium. 20,989 kg Mineralwasser wurden zunächst sodaalkalisch eingeeengt.

A. Lösung. Durch wiederholte Alkoholextraktion der zur feuchten Masse eingedampften Salze wurden die Bromide und Jodide angereichert, nach letztemaligem Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst und die Lösung in 2 gleiche Teile geteilt:

a) In der Hälfte des einen Teiles ($\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge entsprechend) wurde mit Chlorwasser alles Jod zu Jodat oxydiert¹⁾, das überschüssige Chlor ausgetrieben und nach Zusatz von Kaliumjodid und Phosphorsäure die ausgeschiedene sechsfache Jodmenge mit 1/100 n-Thiosulfatlösung titriert (9,25 ccm); daraus berechnet sich 0,374 mg J/1000 g Wasser.

b) In der zweiten Hälfte der Lösung wurde der Bromgehalt auf folgendem, zuvor an Testlösungen ähnlicher Konzentration überprüftem, indirektem Wege bestimmt. Die Lösung wurde zunächst mit 40 ccm Silbernitratlösung von genau bekanntem Gehalt (0,0526 g AgCl entsprechend) in der Kälte gefällt. Der Niederschlag enthielt alles AgJ und AgBr neben einer beschränkten Menge AgCl (Gewicht 0,0610 g). Die durch den Gehalt an ersteren bedingte Differenz von 8,4 mg wurde unter Berücksichtigung des in a) bestimmten Jodgehaltes auf Br' umgerechnet und entsprach einem Gehalte von 0,99 mg Br/1000 g Wasser.

B. Eindampfrückstand. Derselbe wurde in Salzsäure gelöst und nach Abscheidung der Kieselsäure und der Schwermetalle mit Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt. Die neutralisierte salzsaure Lösung der Fällung mit Chromat auf Barium geprüft verlief negativ. In $\frac{1}{4}$ der Lösung wurden die Erdalkalien neuerlich mit Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt, in Salpetersäure gelöst, eingedampft, getrocknet und mit absolutem Alkoholäther (1:1) das Calciumnitrat extrahiert. Rückstand in SrSO_4 übergeführt: 0,0282 g aus $\frac{1}{4}$ der Einwage, entsprach 2,6 mg Sr/1000 g Wasser.

Die Borsäure, aus 12,606 g Mineralwasser angereichert, verbrauchte nach Versetzen mit 10 g Mannit und Phenolphthalein $17,65 \text{ ccm } \frac{n}{10}$ Natronlauge. Es ergaben sich 0,0839 g HBO_2 oder auf 1000 g Mineralwasser berechnet 0,000653 g HBO_2 . Von der Kohlensäure war vorher durch Kochen der Lösung am Rückflußkühler befreit worden.

Die Permanganatzahl betrug 4²⁾.

Die Quelle enthält sehr bedeutende Gasmassen, die nahezu reine Kohlensäure darstellen; auf flüchtige organische Säuren wurde bisher nicht geprüft. Es ist aber möglich, daß solche — etwa wie in Tatzmannsdorf (Ameisensäure) — vorhanden sind.

In der üblichen Darstellung — die Ionen- bzw. Ionengruppen in Äquivalentprozenten ausgedrückt — war die Zusammensetzung des Mineralwassers folgende:

¹⁾ Vgl. L. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium in: Die chemische Analyse 29, 70, 1931 und L. Winkler, G. Lockmann und Th. Kunzmann, Z. f. analyt. Chem. 94, 385.

²⁾ Bestimmt nach der „Önorm“-Vorschrift C 9001 für Wasseruntersuchungen, Wien.

Ionen-Tabelle.

	Gramm in 1 kg Mineral- wasser	Konz.- Prozente	Millimol	Millival	Val- Prozente
Kationen:					
Kalium (K')	0,0165	0,313	0,422	0,422	0,596
Natrium (Na')	0,8789	16,666	38,218	38,218	53,979
Lithium (Li')	0,0004	0,008	0,056	0,056	0,079
Ammonium (NH ₄ ')	0,0008	0,015	0,044	0,044	0,062
Calcium (Ca'')	0,2531	4,799	6,3165	12,633	17,843
Strontium (Sr'')	0,0026	0,049	0,029	0,058	0,082
Magnesium (Mg'')	0,2312	4,384	9,5065	19,013	26,854
Ferroion (Fe'')	0,0055	0,104	0,0985	0,197	0,278
Mangan (Mn'')	0,00037	0,007	0,0065	0,013	0,018
Aluminium (Al''')	0,00135	0,026	0,050	0,150	0,212
Summe der Kationen	1,39072	26,372	54,747	70,804	100,00
Anionen:					
Nitrat (NO ₃)	0,0020	0,038	0,032	0,032	0,045
Chlor (Cl)	0,2890	5,480	8,151	8,151	11,512
Brom (Br')	0,00099	0,019	0,0124	0,0124	0,018
Jod (J')	0,00037	0,007	0,0029	0,0029	0,004
Sulfat (SO ₄ '')	0,8465	16,051	8,812	17,624	24,892
Hydrophosphat (HPO ₄ '')	0,00017	0,003	0,0018	0,0036	0,005
Hydrokarbonat (HCO ₃ ')	2,744	52,013	44,9781	44,9781	63,526
Summe der Anionen	3,88303	73,629	61,9902	70,804	100,00
Summe aller Ionen	5,27375	100,00	116,737	(entspricht 1038 cm ³ CO ₂ von 0° C bei 760 mm Druck)	
Nichtelektrolyte:					
m-Borsäure (HBO ₃)	0,00665		0,152		
m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃)	0,0913		1,169		
m-Titansäure (H ₂ TiO ₃)	Spur				
Summe der gelösten Be- standteile	5,37170		118,058		
Gelöste Gase:					
Freies Kohlendioxyd (CO ₂)	2,051		46,614		
Summe aller gelösten Bestandteile	7,423		164,672		

Der Gesamtkonzentration nach ist der Sauerling von Oberschützen hypotonisch. In 19 kg Mineralwasser wären 100 g dissoziierte Salzbestandteile vorhanden. Schwermetalle der Schwefelwasserstoffgruppe, Barium, Nitrite und Arsenite waren im frischen Mineralwasser nicht nachzuweisen.

J. Kenett¹⁾ hat vorgeschlagen durch Zusammenziehung isovalenter Äquivalentmengen von Kat- und Anionen „Typenformeln“ für Mineralwässer aufzustellen, aus denen die vorherrschenden Ionen abgelesen werden können. Nicht das Vorhandensein bestimmter Salzverbindungen soll damit charakterisiert werden, sondern ein möglichst knapper Ausdruck für die Zusammensetzung des Wassers angedeutet sein.

Nach dessen Berechnungsweise ergäbe sich aus dem Ionenmengenverhältnis (Isovalenz): Na⁺ (K⁺) 54 · 6 gegen HCO₃⁻ 63 · 5 (n); Mg⁺⁺ 26 · 9 gegen SO₄⁻ 24 · 9 (6); Ca⁺⁺ (Sr⁺⁺) 17 · 9 gegen Cl⁻ 11 · 5 (c). Die Typenformel nach J. Kenett würde also lauten:

$$5 \cdot 3 (70 \cdot 8) \text{ n}_{54 \cdot 6} \text{ b}_{26 \cdot 9} \text{ c}_{11 \cdot 5} (\chi) + \frac{\beta}{\alpha} \text{CO}_2^2,$$

d. h. es handelt sich um ein tachydrisch, bittersalziges Natronwasser mit reichlich gelöstem Kohlendioxyd und bemerkenswertem Borsäuregehalt.

Die Zusammensetzung des Mineralwasser; von Oberschützen — im Handel als „Sixtinaquelle“ bezeichnet — zeigt große Ähnlichkeit mit dem der Constantinquelle von Bad Gleichenberg in Oststeiermark, insbesondere, was den hohen Gehalt an NaHCO₃ betrifft, nur enthält die Constantinquelle an Stelle von SO₄⁻-ionen mehr Cl⁻-ionen. In bezug auf den mehr bittersalzigen Charakter ist die „Sixtina“ der Karlsquelle von Bad Tatzmannsdorf³⁾ verwandt. Die Summe der gelösten Bestandteile ist in unserem Mineralwasser ebenso hoch wie bei der Karlsquelle, aber der Gehalt an Mg⁺⁺ und SO₄⁻ionen ist im Mineralwasser der Sixtinaquelle fast doppelt so groß. Auch die Karlsquelle von Bad Tatzmannsdorf kann als ein tachydrischer Natronsäuerling bezeichnet werden mit bittersalzigem, aber zugleich mehr kalkigem Nebencharakter.

III. Mineralgehalt des Wassers und Untergrund.

Der aus der chemischen Analyse ersichtliche Mineralgehalt des Wassers ist verschiedener Herkunft. Die relativ bedeutenden Mengen von Kohlensäure (über 2 g/kg) sind sicher magmatischer Abkunft. Für die Genesis der Tatzmannsdorfer Quellen sind nach E. Ludwig jene Basalteruptionen von Bedeutung, welche bei Ober-Pullendorf und Landsee die Congerenschichten durchbrechen. Der besondere Reichtum an juveniler Kohlensäure läßt die Vermutung zu, daß auch Oberschützen von jener tektonischen Linie berührt wird, welche

¹⁾ J. Kenett, Österr. Bäderbuch 59, 1928.

²⁾ χ bedeutet Gehalt an Borsäure und wird nur angegeben, wenn derselbe 5 mg pro kg Mineralwasser übersteigt; α bedeutet absorbierte, β blasenförmig entweichende Kohlensäure.

³⁾ Analysiert von E. Ludwig, Tscherm. Min. und Petr. Mitt. 9, 77, 1888.

diese Basalte mit den jungvulkanischen Bildungen der Grazer Bucht bei Gleichenberg und Klösch verbindet.

Die anderen Bestandteile stammen aber zweifellos aus dem Nebengestein; von diesen ist besonders der hohe Magnesiumgehalt auffallend. Magnesiumreiche Gesteine stehen zwar in unmittelbarer Nähe nicht an; erst östlich Tatzmannsdorf erstrecken sich Grünschiefer, von denen chemische Analysen nicht vorliegen, noch weiter östlich und nordöstlich (besonders um den Ort Bernstein) finden sich aber Serpentine¹⁾, deren Analyse im folgenden mitgeteilt sei:

	Edler Serpentin Gewichtsteile	Gemeiner Serpentin Gewichtsteile
SiO ₂	31,02	39,09
TiO ₂	0,09	Sp.
Al ₂ O ₃	17,23	2,05
Fe ₂ O ₃	1,10	5,29
FeO	2,92	2,50
MnO	Sp.	Sp.
CaO	Sp.	—
MgO	34,84	38,66
K ₂ O	0,09	0,02
Na ₂ O	0,14	0,16
H ₂ O	12,88	12,70
	100,31	99,87

Für die Frage der Herkunft des hohen Mg-Gehaltes ist es von sekundärer Bedeutung, ob wir die magnesiumreicheren und leicht angreifbaren Serpentine, oder etwa die Grünschiefer als Auslaugungsmaterial betrachten. Auf jeden Fall müssen die betreffenden Gesteine noch von den Klüften, in denen die vadosen Wässer zirkulieren, getroffen werden. Dann müßte aber der Serpentin-Grünschieferkomplex in der Tiefe eine größere Ausdehnung gegen Westen oder Süden besitzen, da er in seiner obertägigen Verbreitung von den maßgebenden Störungslinien kaum berührt wird.

Wenn auch Wanderungen mineralbeladener Wässer durchaus möglich sind²⁾, kommt doch eine Durchtränkung der anschließenden jüngeren Schichten nicht in Frage, wie die abweichende Zusammensetzung der verschiedenen Tatzmannsdorfer Quellen beweist. Das Magnesiumbikarbonat kann vielmehr nur längs bestimmter Klüfte aus dem Serpentincomplex in die miozänen Hüllschichten und an die Oberfläche gewandert sein. Die Borsäure entstammt vermutlich den

¹⁾ L. Jugovics 1918 (Lit.-Verz.), S. 107.

²⁾ Vgl. H. Harrassowitz, Über Wanderungen von Mineralwasser. Geolog. Rundschau 25, 144, 1934.

tonigen Sedimenten des Tertiärs und ist nicht magmatischer Herkunft wie man früher annahm¹⁾).

Quellabsätze wurden bisher nicht zur Untersuchung gebracht. Lügen solche vor, so müßten dieselben in Hinsicht auf das reichliche Vorhandensein von Mg-Ionen im Mineralwasser aus Aragonit bestehen.

Zusammenfassung.

1. Drei Bohrungen in der Umgebung von Oberschützen im südlichen Burgenlande weisen in Übereinstimmung mit den Auffassungen von A. Winkler v. Hermaden die Aufeinanderfolge: oberer Blockhorizont der Sinnersdorfer Schichten, kohleführende Brackwasserschichten, marines Torton, Sarmat, nach.

2. Das Jungtertiär der Bucht von Friedberg-Pinkafeld wird von größeren Brüchen und Verwerfungen durchzogen, welche z. T. mit den von H. Mohr und K. Hinterlechner nachgewiesenen Bruchlinien des Kristallins in Verbindung gebracht werden können, und an denen Sauerlinge und junge Eruptivgesteine auftreten.

3. Am Schnittpunkt zweier derartiger Linien entspringt bei Oberschützen ein Sauerling von praktischer Bedeutung, ein tachydrisch, bittersalziges Natronwasser mit reichlich gelöstem Kohlendioxyd und bemerkenswerten Borsäuregehalt, dessen Analyse mitgeteilt wird.

4. Der hohe Magnesiumgehalt des Wassers wird auf in der Tiefe anstehenden Serpentin zurückgeführt. Der Serpentin muß im Untergrunde größere Verbreitung besitzen, als über Tag, da er sonst von den wasserführenden Klüften nicht getroffen würde.

Mineralogisches Institut, Universität Wien.

Literaturverzeichnis

- Bandat, H. v., Geologische Verhältnisse des Kőszeg-Rechnitzer Schiefergebirges. Földtani Szemle, 1, 140—186, Budapest 1932.
- Brandl, W., Die tertiären Ablagerungen am Saume des Hartberger Gebirgsspornes. Jahrb. geol. Bundesanst. 81, 353—386, Wien 1931.
- Hilber, V., Das Tertiärgebiet zwischen Hartberg in Steiermark und Pinkafeld in Ungarn. Ebenda, 44, 389—414, 1895.
- Hinterlechner, K., Über die alpinen Antimonitvorkommen Maltern, Schlaining und Trojane. 67, 341—404, Ebenda 1918.
- Hoffmann, K., Bericht über Aufnahme in Westungarn. Verh. geol. Reichsanst., S. 14—23, Wien 1877.
- Janoschek, R., Die Geschichte des Nordrandes der Landseer Bucht im Jungtertiär. Mitt. geol. Ges., 24, 38—133, Wien 1931.

¹⁾ V. M. Goldschmidt und Cl. Peters, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 402 u. 528, 1932.

- Jugovics, L., Geologische und petrographische Verhältnisse des Borostyanköer Gebirges. Jahresber. Ungar. geol. Reichsanst. Budapest für 1916, I. Teil, S. 85—108, 1918.
- Kenett, J., Die Thermal- und Mineralquellen. I. Geologischer Teil. Österreichisches Bäderbuch, S. 24—31, Wien 1928.
- , Der Bodenaufbau Österreichs, seine Warmquellen und Mineralwässer. Wiener Medizin. Wochenschrift, Nr. 29, 1934.
- Klingner, F. E., Senkung, Sedimentation und Tektonik im Kohlenbecken von Tauchen im Burgenland. Berg- u. hüttenmänn. Jahrb., 82, 16—24, 1934.
- Kühn, O., Die Korallen und Bryozoen des Miocäns von Eggenburg. Abhandl. geol. Bundesanst., 22, Heft 3, Wien 1925.
- Liebscher, K., Der Braunkohlenbergbau von Tauchen (Südburgenland). Montanist. Rundschau, Bd. 17, Wien 1921.
- Loczy, L. v., Die geologischen Formationen der Balatongegend und ihre regionale Tektonik. Resultate der wiss. Erforschung d. Balatonsees, 5, 1. Teil, 1. Sekt., 1916.
- Mohr, H., Eolithe in der Nordoststeiermark? Jahrb. geol. Reichsanst., 62, 649—658, Wien 1912.
- , Geologie der Wechselbahn. Denkschr. Akad. d. Wiss., 82, 321—379, Wien 1914.
- Petrascheck, W., Kohlengeologie der österreichischen Teilstaaten. VII. Die tertiären Senkungsbecken am Fuße der Alpen. Berg- u. hüttenmänn. Jahrb., 73. (Zitiert nach der Sonderausgabe mit fortlaufender Paginierung, S. 213—272), 1925.
- Winkler v. Hermaden, A., Zur geomorphologischen und geologischen Entwicklungsgeschichte der Ostabdachung der Zentralalpen in der Miozänzeit. Geol. Rundschau, 17, 36—68, 196—217, 291—310, 1926.
- , Die geologischen Aufschließungen beim Bau der Bahnlinie Friedberg-Pinkafeld. Verh. geol. Bundesanst., S. 97—103, Wien 1927.
- , Über neue Probleme der Tertiärgeologie im Wiener Becken. Centralbl. f. Min., Geol., Pal., Abt. B, S. 65—76, 161—174, 236—251, 307—320, 1928.
- , Die jungtertiären Ablagerungen am Nordostsporn der Zentralalpen und seines Südsaumes. S.B. Akad. d. Wiss., 142, 81—102, Wien 1933.
- , Ergebnisse über junge Abtragung und Aufschüttung am Ostrande der Alpen. Jahrb. geol. Bundesanst., 83, 233—274, Wien 1933.
- , Über zwei interessante Gesteinsvorkommen bei Aschau im Bezirk Oberwarth. Folia Sabariensia, 1, 46—52, 1933.

Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen.

Von E. Tröger, Dresden.

Es werden — besonders für den Gebrauch des Gesteinsanalytikers — die Gehalte der Eruptivgesteine an minderhäufigen chemischen Elementen zusammengestellt. Wegen der teilweise starken Variabilität im Verlaufe der Differentiation sind die Werte für 28 Gesteinsfamilien aus einer neuen Zusammenstellung errechnet worden. Diese Tabellen sollen im Verein mit einer Darstellung der Gehalte an selteneren Elementen in gesteinsbildenden Mineralien den Petrographen in die Lage versetzen, zur Orientierung des Chemikers die zu erwartende Größenordnung dieser Stoffe aus dem mikroskopischen Bilde vorauszubestimmen.

Berechnungen über die Durchschnittszusammensetzung der Eruptivgesteine bestehen schon seit vielen Jahren. Die vollkommenste ist, wenigstens was den Gehalt an Hauptkomponenten anbetrifft, eine Zusammenstellung von Clarke & Washington aus dem Jahre 1924. Für den Bereich der selteneren Elemente ist diese Arbeit allerdings schon wieder überholt, da die Geochemie durch Anwendung neuer experimenteller Hilfsmittel und durch gesteigerte Tätigkeit im letzten Jahrzehnt hierüber viel zuverlässigere Daten geschaffen hat.

Die Tabellen von Clarke & Washington, sowie im wesentlichen auch alle neueren Einzelergebnisse sind vom Standpunkte der theoretischen Geochemie aufgestellt worden. Deren eines Ziel ist es, eine Gesamtbilanz des ganzen Eruptivkörpers zu geben. Dazu müssen die örtlichen Konzentrationsschwankungen rechnerisch möglichst ausgeglichen werden. Einfacher gestaltet sich das Vorgehen mehrerer Forscher, die an einer Mischprobe möglichst vieler Gesteinstypen ihre Untersuchungen überhaupt erst beginnen (Clarke & Steiger 1914 aus 329 amerikanischen Gesteinen; Clarke 1920 aus 71 Laven von Hawaii; Hevesy 1930 aus 282 varisk. Gesteinen; Goldschmidt 1933 aus je 11—24 deutschen Gesteinen).

Dem praktisch tätigen Gesteinsanalytiker nützen diese Zusammenstellungen aber nur wenig, da er aus den für den Erddurchschnitt gegebenen Werten keine Rückschlüsse auf die Menge irgendeines Elements ziehen kann, das er in seiner Probe gerade zu be-

stimmen hat. Für die hauptsächlich gesteinsbildenden chemischen Elemente ist dieser Mangel belanglos, denn die neun Oxyde SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , die zusammen etwa 98% der Gesteine aufbauen, müssen ja immer bestimmt werden. Über ihre Menge, deren Kenntnis vielfach für die Wahl der günstigsten Flüssigkeitsmengen bei Fällungen, in einigen Fällen für die Wahl des Analysenganges selbst maßgebend ist, kann der erfahrene Analytiker sich meist am bloßen Äußeren der Gesteinsprobe orientieren. Wesentlich ungünstiger liegt der Fall bei den selteneren Elementen. Wieviel unnötige Zeit ist schon auf die Bestimmung von Oxyden verwandt worden, die nur in Spuren oder überhaupt nicht in der Probe vorhanden und in ihr von vorn herein auch überhaupt nicht zu erwarten waren! Und umgekehrt: wie bedauerlich ist es, wenn die Bestimmung eines charakteristischen Elementes, das nach der Art des Gesteins in nicht zu geringer Menge vorhanden sein muß, aus Unkenntnis der Verteilungsgesetze unterblieben ist!

Jeder Petrograph, der einmal eine Reihe von Gesteinsanalysen systematisch zusammenstellen mußte, hat wohl schon diesen Mangel bemerkt. Und wohl jeder Gesteinsanalytiker hat schon einmal vor der Frage gestanden: lohnt sich eine Sonderbestimmung, oder lohnt sie sich nicht? Führt er dann die Bestimmung aus, so ergibt sich oft 0,00% der gesuchten Substanz; unterläßt er sie, so wird ihm später vielleicht daraus ein Vorwurf gemacht. Die erwähnten geochemischen Zusammenstellungen geben darüber überhaupt keine, oder nur unbestimmte Auskunft, denn der Gehalt eines selteneren Elements kann im Bereiche der ganzen magmatischen Differentiation um mehrere Zehnerpotenzen von der als Erddurchschnitt angegebenen Zahl abweichen. Bei einer umfangreichen Zusammenstellung der allerverschiedensten Gesteinsanalysen zur Abfassung eines Nomenklaturkompendiums (Tröger 1935) ergab sich die Gelegenheit, die Verteilung der minder häufigen chemischen Elemente einmal über die ganze Breite der magmatischen Differentiationsmöglichkeit hin zu verfolgen. Knapp 1000 ausgewählte Analysen standen zur Verfügung. Da für alle der zugehörige quantitative, modale Mineralbestand bekannt war, ließen sie sich zu mineralogisch (nicht chemisch) scharf begrenzten Familien — insgesamt 28 — zusammenfassen. Für jedes Oxyd wurde dann nach einheitlichem Verfahren je ein Mittelwert berechnet: Summe der Werte eines Oxydes, geteilt durch die Anzahl der Analysen, in denen dieses Oxyd bestimmt worden ist. Da es sich innerhalb der Familien stets um stofflich mehr oder weniger nahe verwandte Gesteine handelt, für die ein wenigstens innerhalb einer Zehnerpotenz gleichbleibender Gehalt angenommen werden kann, ist diese Art der Mittelbildung wahrscheinlich richtig.

Innerhalb einer Familie wurde nicht zwischen Tiefen- und Ergußformen unterschieden, da sich dies als unnötig erwies. In einigen Statistiken, die den Gehalt eines Elements geochemisch verfolgen, findet man für ein Tiefengestein und das ihm zugeordnete Ergußgestein voneinander abweichende Gehalte angegeben, so z. B. von Berg (1922, S. 13) für P_2O_5 in Graniten 0,235 %, in Quarzporphyren 0,183 % und Lipariten 0,084 %. Es wäre ein Fehler, wollte der Leser daraus den Schluß ziehen, Ergußgesteine seien phosphorsäureärmer als die entsprechenden Tiefengesteine. Wenn man sich nämlich nicht auf die den Gesteinsanalysen beigegebenen Namen verläßt, sondern die Mineralbestände selbst kontrolliert, so ergibt sich, daß viele Quarzporphyre und die meisten Liparite Äquivalente der Aplitgranite und nicht der normalen Granite darstellen. Die verschiedenen Phosphorsäurewerte beweisen somit nur die schon bekannte Tatsache, daß beim Steigen der Werte für SiO_2 der Gehalt an P_2O_5 abnimmt. Bei Zuordnung von Tiefen- und Ergußgesteinen, die sich mineralogisch nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ entsprechen, ergab sich für alle chemischen Komponenten (selbstverständlich mit Ausnahme der flüchtigen Verbindungen) innerhalb der Fehlergrenzen völlige Gleichheit.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Eruptivgesteine, wie sie Clarke & Washington berechnet haben, bietet eine Möglichkeit, objektiv zu entscheiden, welche selteneren Elemente für den Gesteinsanalytiker überhaupt in Frage kommen. Es ist eine alte Regel, daß Oxyde im Gestein möglichst quantitativ bestimmt werden sollten, wenn sie mindestens 0,01 Gew.-% erreichen. Da nun der Mittelwert in der Wirklichkeit auch einmal stark übertroffen werden kann, wollen wir die Grenze der in Betracht kommenden Elemente im folgenden erst bei einem Mittelwert von 0,001 % ziehen. Die Tabelle 1 bringt die Zahlen von Clarke & Washington mit einigen durch * gekennzeichneten, von mir eingeführten Änderungen, die auf neueren Bestimmungen von Goldschmidt, Hevesy und Nöll beruhen. Vogt hat 1931 für einige der wichtigeren seltenen Elemente (TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5) Mittelwerte bekannt gegeben, die nur etwa die Hälfte der von Clarke & Washington berechneten Zahlen betragen, da nach seiner Ansicht die Beteiligung der ultrabasischen Gesteine am Aufbau der Erdkruste viel geringer ist, als man bei den bisher durchgeführten Schätzungen angenommen hat. Diese vier neuen Werte konnten in Tabelle 1 nicht berücksichtigt werden, weil sie beim Vergleich mit den übrigen nur auf der alten Basis geschätzten Werten ein falsches Verhältnis ergeben würden. Unsere Tabelle soll ja vielmehr eine Rangordnung als ein Absolutmaß darstellen.

Tabelle 1.

Mittelwert der selteneren chemischen Elemente in Eruptivgesteinen, vorwiegend nach Clarke & Washington (1924, S. 16 u. 20),
* nach neueren Bestimmungen.

	Gew.-%		Gew.-%		Gew.-%
TiO ₂ . . .	1,05	V ₂ O ₃	0,026	Pb	0,002
P ₂ O ₅ . . .	0,299	selt. Erden .	0,020	BeO	0,002
MnO . . .	0,124	Rb ₂ O	0,015*	CoO	0,002
Cr ₂ O ₃ . . .	0,055	NiO	0,013*	HfO ₂	0,001*
BaO . . .	0,055	CuO	0,013	Cs ₂ O	0,001*
S	0,052	Li ₂ O	0,011*	Sc ₂ O ₃	0,001*
Cl	0,048	WO ₃	0,006(?)	Ga ₂ O ₃	0,001*
ZrO ₂ . . .	0,039	Zn	0,004	UO ₃	0,0005*
SrO . . .	0,035*	B ₂ O ₃	0,003	GeO ₂	0,0003*
F	0,030	ThO ₂	0,002		

Die Tabelle läßt sich in drei verschiedenwertige Gruppen, unterteilen: Die ersten drei Oxyde sind in einer Menge vertreten, die uns erkennen läßt, daß auch bei starker Differentiation des Magmas diese Elemente meist noch in wägbarer Menge vorhanden sein werden. Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat es sich deshalb auch immer mehr eingebürgert, TiO₂, P₂O₅ und MnO immer zu bestimmen, so daß man sie beinahe zu den Hauptkomponenten zählen kann. Bedeutet schon die kolorimetrische Bestimmung des Mangan und Titan keinen großen Zeitverlust, so ergeben vor allem diese drei zusammen fast immer einen Betrag, den man nicht vernachlässigen darf, weil sonst je nach der Analysenmethode der Tonerde- oder Fe(3)-oxyd-Gehalt um ebensoviel zu hoch erschiene.

Der zweite Teil unserer Tabelle umfaßt die Stoffe, die in Hundertstelprozenten am Mittelwert beteiligt sind. Sie werden also mit einiger Wahrscheinlichkeit bei den meisten Gesteinen noch in bestimmbarer Menge angetroffen, können aber auch einmal bis zu Spuren herabsinken. — Die dritte Gruppe schließlich ist nur in Tausendstelprozenten anzugeben. Das bedeutet, daß diese Oxyde zwar in normalen Gesteinen nicht bestimmt zu werden brauchen, daß sie aber in besonderen Fällen durch Anreicherung die von uns gesteckte Grenze nach oben überschreiten können.

Eine solche Anreicherung kann in Eruptivgesteinen auf verschiedene Art erfolgen. Meist werden ihr kristallchemische Gesetze zugrunde liegen, so daß es sich lohnt, erst einmal den Gehalt der gesteinsbildenden Mineralien an selteneren Elementen zu überprüfen, bevor wir ihre Verteilung in den Gesteinen besprechen. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, soll im folgenden nicht in der Reihen-

folge der Tabelle 1, also nach abnehmendem Gehalt im Eruptivgesteinsmittel, sondern im allgemeinen nach den Gesetzen chemischer Verwandtschaft vorgegangen werden. Für die Gehalte in wichtigeren Mineralien werden nicht Mittelwerte, sondern Grenzen angegeben, zwischen denen die Werte schwanken. Extremwerte, die nur unter Ausnahmeverhältnissen zustande kommen, sind dabei nicht berücksichtigt worden.

A. Die Gehalte in Mineralien.

Die Phosphorsäure als zweithäufigstes selteneres Oxyd der Magmen tritt fast nur in einem einzigen Mineral auf: im Apatit. Seine Menge schwankt allerdings ziemlich stark.

Die wenigen anderen Phosphate, die sich in Eruptivgesteinen noch vorfinden, bleiben auf eine kleine Gesteinsgruppe beschränkt, sind außerdem wegen ihrer Seltenheit kaum nennenswert und bergen daher höchstens ein Prozent der in Magmatiten auftretenden Phosphorsäure. In Granitepegmatiten und den ihnen verwandten „Zinngraniten“ erscheint neben Apatit manchmal das lithionhaltige Aluminiumphosphat Amblygonit als gesteinsbildender Übergemengteil. In syenitgranitischen wässerigen Restlaugen kann ein Teil der Phosphorsäure an seltene Erden (Monazit, Xenotim) gebunden sein.

Amblygonit . . .	46—49 % P_2O_5	Xenotim	29—35 % P_2O_5
Apatit	41—42½% „	Monazit	26—30 % „

Das Element Titan ist in den gesteinsbildenden Mineralien außerordentlich weit verbreitet. In erster Linie sind es die eigentlichen Titanminerale, die einen hohen Gehalt an TiO_2 aufweisen und damit, auch wenn sie nur in geringer Menge im Gestein auftreten, in der Bauschanalyse den Wert für Titan stark beeinflussen.

Rutil	100 % TiO_2	Lamprophyllit . .	20—30 % TiO_2
Perowskit	59 % „	Astrophyllit . . .	11—13 % „
Ilmenit	<52½% „	Melanit	3—22 % „
Titanit	41 % „		

Ihre Verbreitungsgebiete sind untereinander ziemlich gut abgegrenzt. Als bekannter Vertreter ist der Titanit zu nennen, der in sauren bis mittelbasischen Gesteinen das charakteristische Titanmineral darstellt, besonders, wenn grüne Hornblende die mafische Komponente bildet. Mit dem Überhandnehmen der Mafiten ist in Eruptivgesteinen in der Regel auch eine stärkere Beteiligung der oxydischen Erze verbunden. In diesem Falle pflegt dann der Ilmenit den Titanit zu ersetzen. Er ist sicher das verbreitetste Titanmineral der Erde. Rutil hingegen findet sich in Eruptivgesteinen selten, am ehesten noch in den hellen Restdifferentiaten gabbroider Magmen (Plagiaplite, Gabbropegmatite).

In der Reihe der ausgesprochenen Alkaligesteine tritt der Titan-gehalt gern in wieder anderer Form auf. Die komplexen Na-Ti-Silikate Astrophyllit, Lamprophyllit, Rinkit finden sich in Natron-syeniten und Nephelinsyeniten, besonders in deren pegmatitischen Gliedern. Bei zunehmender Basizität erscheint, oft in Gegenwart von Leuzit, an ihrer Stelle ein Glied der Titangranatreihe (Melanit, Iivaarit), und beim Auftreten von Melilith, also bei stärkstem Kiesel-säure-„Defizit“ des Magmas, stellt sich schließlich Perowskit als charakteristisches Titanmineral ein.

Außerdem findet sich aber Titan in allen anderen mafischen Komponenten der Gesteine. Es liegt hier in der Regel in vierwertiger Form vor. Früher nahm man wegen der Valenzgleichheit an, daß es SiO_2 vertrete. Nach den jetzigen Anschauungen vom Kristallaufbau ist dies aber wegen der Verschiedenheit der Ionenradien ($\text{Ti}^{4+} = 0,64 \text{ \AA}$, $\text{Si}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$) nicht möglich, vielmehr wird TiO_2 durch Tonerde oder Fe_2O_3 abgefangen. Nur ausnahmsweise scheint es daneben selbst dreiwertig aufzutreten, getarnt im violett-durchsichtigen Titanaugit (Kunitz 1929) und in der Biotitgruppe (Jakob 1932). Der Oxydationszustand kann mit den üblichen analytischen Methoden nicht bestimmt werden, doch ist eine geringe Beteiligung der drei-wertigen Form wegen der großen Ähnlichkeit der Ionenradien $\text{Ti}^{3+} = 0,69 \text{ \AA}$ und $\text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$ sehr wahrscheinlich.

Die TiO_2 -Gehalte dieser Silikate sind bei dem oft großen Anteile, den sie am Aufbau der Gesteine haben können, nicht zu vernach-lässigen. Vom gesamten TiO_2 ist in pazifischen Gesteinen im Mittel ein Fünftel in Silikaten abgefangen (Hevesy 1930), bei basischen atlantischen Gesteinen mag bis zur Hälfte auf diese Weise verbraucht werden. Es enthalten im einzelnen:

Syntagmatit.	$2\frac{1}{2}$ — $5\frac{1}{2}$ % TiO_2	gem. Hornblende 0,1 — $1\frac{1}{4}$ % TiO_2
Titanaugit	1 — 5 % „	gem. Augit . . . 0,1 — 0,7 % „
Lepidomelan	2 — $4\frac{1}{2}$ % „	Muskovit 0,1 — 0,7 % „
Biotit	0,1 — $1\frac{1}{2}$ % „	Olivin 0,05 — 0,5 % „

Wie man sieht, kann der Titangehalt in jeder der drei wichtigen Mineralgruppen: Pyroxene, Amphibole, Glimmer, außerordentlich schwanken. Die obere Grenze liegt allerdings bei ihnen allen um 5 %. Nach Jakob soll die Zunahme an TiO_2 bei den Glimmern immer von einer Zunahme des FeO begleitet sein. — Bemerkenswert ist schließlich die Erscheinung, daß der Olivin auch in titanreichen Eruptivgesteinen, also in Gegenwart von viel Ilmenit, Titanaugit usw., nur ganz geringe Beträge von TiO_2 aufnehmen kann. — Bei der Verwitterung wird es meist in den unlöslichen Rückständen angereichert (Grosser 1934).

Das Zirkonium beteiligt sich wesentlich am Aufbau einiger charakteristischer Übergengenteile. In erster Linie muß hier der Zirkon genannt werden, der das weitaus verbreitetste Zirkoniummineral ist, wenn er auch nie in großer Menge auftritt. Nur in einigen Eläolithsyeniten, die man daher früher „Zirkonsyenite“ nannte, kann er megaskopisch hervortreten. Neben ihm und an seiner Stelle findet man in den nephelinsyenitischen Gesteinen die kompliziert aufgebauten Zr-ärmeren Minerale Katapleit, Låvenit, Eudialyt und Astrophyllit. Es enthalten:

Zirkon	67 %	ZrO ₂	Eudialyt	12—16 %	ZrO ₂
Katapleit	30—32 %	„	Astrophyllit	1—3½ %	„
Låvenit	28—29 %	„	Aegirin	0,02—0,4 %	„

In foidfreien Natrongesteinen ist das vorhandene Zirkonium in vielen Fällen auch im Aegirin getarnt, der nur wenig Zirkonium aufnimmt, solange er größere Mengen Diopsidmolekül enthält, aber in reiner Form als Akmit bis zu 2½ % ZrO₂ zu binden vermag.

Das Hafnium muß hier angefügt werden. Es ist vollständig in allen Zirkonmineralien getarnt, da es einen nur ganz wenig kleineren Ionenradius als das Zirkonium hat. Der durchschnittliche HfO₂-Gehalt beträgt 2 % des ZrO₂-Gehaltes. Nur in seltenen Fällen bei besonders ausgeprägter Restkristallisation finden wir nach Hevesy (1928) in den schwach zirkoniumhaltigen Mineralien der Yttererden oder des Scandiums, so z.B. beim Thortveitit, ein Verhältnis HfO₂ : ZrO₂ = 1 : 4. Wegen dieser engen Koppelung erübrigt sich eine nochmalige Beschreibung der in Frage kommenden Mineralien.

Das Thorium bildet selbständig das Mineral Thorit. Dieses ist idiomorph mit Zirkon und findet sich, wenn auch seltener, unter den gleichen Bedingungen. Ferner enthält das Ceriumphosphat Monazit meist beträchtliche Mengen Thorium, so daß die Verbreitung des Elements in den Pegmatiten der Syenite und Nephelinsyenite sichergestellt ist.

Thorit	66—70 %	ThO ₂	Monazit	5—10 %	ThO ₂
------------------	---------	------------------	-------------------	--------	------------------

Das Germanium wird ebenfalls in Restmagmen und Restlaugen angereichert. Wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien (Si⁴⁺ = 0,29 Å, Ge⁴⁺ = 0,44 Å) wird es in Silikaten getarnt, ja, es tritt sogar, wenn auch in noch geringerer Menge, in die Struktur des Quarzes selbst ein. Die Gehalte jener Silikate liegen aber nach den Bestimmungen von Goldschmidt und Peters (1933) alle unter 0,01 %. Höchstens in den aus Greisen stammenden Mineralien werden die für die Gesteinsanalyse als Mindestgrenze angesetzten 0,01 % einmal erreicht. — Die Chalkophilie des Germaniums scheint sich erst bei niederen Temperaturen, weit unterhalb der eigentlichen magma-

tischen Bedingungen, zu entwickeln. Sie bewirkt in der Hydrothermalphase das Auftreten in Zinkblende und von selbständigen Sulfogermanaten.

Die seltenen Erden sollen hier, da die vorliegende Untersuchung vom praktisch-gesteinsanalytischen Standpunkte ausgeht, als ein Sammelbegriff gemeinsam diskutiert werden. In Eruptivgesteinen treten sie meist nur in einigen Hundertstelprozenten auf, so daß sich ihre Trennung nicht lohnen würde. Trotzdem gibt es eine Anzahl gesteinsbildender Mineralien der seltenen Erden, die in den helleren Tiefengesteinen sowie besonders deren Pegmatiten als Akzessorien auftreten. Hauptsächlich ist der in Graniten und Dioriten vorkommende Orthit zu erwähnen. Er ist ein Glied der Epidotgruppe mit hohem Cer-Gehalt. Wegen der Größe der Ionenradien ist die früher herrschende Ansicht irrig, daß in ihm das Cerium an Stelle des Aluminiums trete (gleiche Valenz!). Vielmehr wird nach Machatschki (1930) das zweiwertige Calciumion ersetzt ($\text{Ce}^{3+} = 1,18 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+} = 1,06 \text{ \AA}$). Die reinen Phosphate seltener Erden: Xenotim (vorwiegend Y) und Monazit (vorwiegend Ce) finden sich neben Orthit besonders in den Pegmatiten der Granite und Syenite, Monazit auch in allen hellen Magmatiten. Die Anreicherung in den Restschmelzen wird eben durch den Radienunterschied gegen die valenzgleichen Ionen der Hauptkristallisation leicht erklärlich.

Monazit . . . 55—65 % selt. Erden	Orthit . . . 20—25 % selt. Erden
Xenotim . . 50—65 % „ „	

Die oben erwähnte Vertretbarkeit des Calciums durch seltene Erden macht auch das lange bekannte, aber bisher ziemlich rätselhafte Auftreten in den allerverschiedensten gesteinsbildenden Mineralien erklärlich. So sind im Apatit im Mittel 0,3 % nachgewiesen. Im Titanit, der allerdings meist nicht darauf geprüft worden ist, treten wohl auch stets einige Zehntelprozente auf, ja, in Sonderfällen bis 12 %, nach Goldschmidt (1924, S. 25) meist Yttererden, seltener Ceriterden vorherrschend. Weniger bekannt ist, daß im Aegirin infolge der Ionenradienähnlichkeit von $\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$ und beispielsweise $\text{Y}^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$ seltene Erden abgefangen werden können. Mit Zunahme des Diopsidmoleküls in Aegirinaugit schwindet diese Möglichkeit jedoch sehr schnell (Washington & Merwin 1927). Schließlich erlaubt die Ähnlichkeit ihrer Ionenradien mit $\text{Zr}^{4+} = 0,87 \text{ \AA}$ dem Zirkon das Abfangen der meisten Elemente der Erdenreihe, wenn auch vielleicht nicht $\text{La}^{3+} = 1,22 \text{ \AA}$, so doch wenigstens der Glieder zwischen $\text{Ce}^{3+} = 0,99 \text{ \AA}$ und $\text{Y}^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$. Auf diese Weise erklären sich die Erdengehalte von Eudialyt und Zirkon. Als Grenze der Gehalte können angenommen werden:

Eudialyt . . .	$2\frac{1}{2} - 5$ % selt. Erden	Titanit . . .	$0,05 - 0,5$ % selt. Erden
Apatit . . .	$0,1 - 1,3$ % „ „	Zirkon . . .	$0,01 - 0,1$ % „ „
Aegirin . . .	$0,01 - 1,0$ % „ „		

Die Sesquioxyde des Scandiums und des Galliums sind bisher in Eruptivgesteinen kaum gesucht worden. Durch die Arbeiten von Goldschmidt und Peters (1931) haben wir aber die Gewißheit erhalten, daß diese Elemente sehr wohl einmal in zu berücksichtigender Menge auftreten können.

Infolge der Ähnlichkeit der Radien von $\text{Sc}^{3+} = 0,83 \text{ \AA}$ und $\text{Mg}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ kann das Scandium in vielen Mafiten abgefangen werden und ist daher zusammen mit diesen in basischen Gesteinen angereichert. Bergs Angabe (1929) über Tarnung in Al-Verbindungen läßt sich wegen der Verschiedenheit der Ionenradien nicht aufrecht erhalten. Das geringe Auftreten in plumasitischen Restschmelzen (al \gg alk) könnte eher durch die Größenbeziehungen zu $\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ erklärt werden. Übrigens bildet das Scandium in Granitpegmatiten selbständig das seltene Mineral Thortveitit und ist auch sonst in Silikaten mit seltenen Erden nachgewiesen worden.

Thortveitit . . .	$41 - 42$ % Sc_2O_3	gem. Augit	$0,01$ % Sc_2O_3
-------------------	-------------------------------------	----------------------	----------------------------------

Das Gallium hingegen wird bedingungslos in allen Aluminiumverbindungen getarnt ($\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$, $\text{Ga}^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$) und dabei in pegmatitischen Restlösungen angereichert. Bei der lateritischen Verwitterung wird es noch weniger als die Tonerde angegriffen und erscheint daher in Bauxiten in etwas größeren Beträgen.

Alkalifeldspat . . .	$0,005$ % Ga_2O_3	Muscovit	$0,01$ % Ga_2O_3
Nephelin	$0,01$ % „	Diaspor	$0,20$ % „

Die Borsäure findet man besonders in denjenigen Gesteinen, die als Restkristallisationen bei noch relativ hoher Temperatur zur Erstarrung kamen. Da sie sehr leicht flüchtige Verbindungen zu bilden vermag, erscheint sie oft im Kontakthofe. Ihr Gehalt im Magmatit ist daher oft geringer als in der ursprünglichen Schmelze, und nur bei dampfdichter Dachfläche bilden sich durch Autometamorphose Bormineralen, im wesentlichen selbständige Borosilikate. In Graniten ist es der weit verbreitete Turmalin. Axinit spielt in basischen Gesteinen eine ähnliche Rolle, und schließlich finden wir in Basalten und Diabasen noch den relativ borsäurereichen Datolith.

Datolith	$20 - 22$ % B_2O_3	Axinit	$4\frac{1}{2} - 6\frac{1}{2}$ % B_2O_3
Turmalin	$9 - 11\frac{1}{2}$ % „		

Aber auch in formelmäßig borfreien Silikaten finden sich nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Peters (1932) geringste Mengen B_2O_3 , allerdings in der Größenordnung von höchstens $\frac{1}{1000}$ %. Nur in einer Hornblende aus einem Apatitpegmatit von Kragerö fanden sie $0,005$ %.

Das Vanadin kann überhaupt keine gesteinsbildenden Mineralien selbständig aufbauen. Es ist in allen Magmen nur in geringer Menge vorhanden und wird stets getarnt, da sein Ionenradius mit dem des Eisens sehr nahe übereinstimmt ($V^{3+} = 0,65 \text{ \AA}$, $Fe^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$). Am reichlichsten ist es noch im Titanomagnetit (nicht Ilmenit!) enthalten, nämlich im Mittel zu 2% des dort vorhandenen TiO_2 . Dieser Wert gilt aber nur für Proben aus basischen Eruptivgesteinen. Im Erz aus saureren Magmen scheint das Verhältnis von V_2O_3 zu TiO_2 noch ungünstiger für das Vanadin zu sein. Als erste Annäherung haben diese Angaben wohl auch für alle Silikate, in die V_2O_3 durch seine Isomorphiebeziehungen zu Fe_2O_3 eingehen kann, Gültigkeit. Daß aber hier Ausnahmen bestehen können, beweisen mehrere Aegirinanalysen mit $2\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$ % V_2O_3 .

Ungeklärt ist bisher noch das von Berg (1929) angegebene Auftreten von Vanadin zusammen mit Titan in Pegmatiten (V_2O_3 als Vertretung von Ti_2O_3 ?). Außerdem wissen wir noch nicht, wieweit nicht vielleicht das Vanadin als V_2O_5 die Stelle des P_2O_5 im Apatit der Eruptivgesteine einzunehmen vermag. Die Übereinstimmung der Ionenradien, die für P^{5+} wie für V^{5+} etwa $0,4 \text{ \AA}$ betragen, spricht sehr für eine solche Vertretung. — Einige Zahlenangaben über Gehalte in Mineralien (Hillebrand 1898) mögen als Unterlage zum eben Gesagten dienen:

Titanomagnetit . . .	0,1 — 0,6 % V_2O_3	Hornblende . . .	0,01 — 0,1 % V_2O_3
Magnetit	< 0,1 % „	Augit	0,01 — 0,1 % „
Biotit	0,05 — 0,2 % „		

Chrom vermag einerseits selbständig gesteinsbildende Mineralien aufzubauen, andererseits tritt es auch gern getarnt in den farbigen Silikaten auf. Die erste Gruppe hat als Hauptvertreter den Chromit der ultrabasischen Saigerprodukte und den aus ihm oft entstehenden Uwarowit. Ihr Begleiter und besonders ihr Äquivalent bei den etwas weniger basischen Effusivgesteinen ist der nicht so chromreiche Picotit. Die Gehalte sind die folgenden:

Chromit	< 68 % Cr_2O_3	Picotit	7—8 % Cr_2O_3
Uwarowit	10—25 % „		

Die Tarnung des Chroms in Silikaten entspricht im Umfange etwa der des Vanadins, da die isomorphe Vertretung des Fe_2O_3 durch Cr_2O_3 wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien ($Fe^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$, $Cr^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$) nur durch die im normalen Magma überhaupt vorhandene Chrommenge begrenzt wird. Wir finden so in den ultrabasischen Gesteinen den schon an seiner kräftigen Farbe kenntlichen Chromdiopsid; aber auch die nicht auffällig gefärbten Mafiten der normalen Hauptkristallisation können, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, eine nicht unbeträchtliche Menge Chrom enthalten,

wenngleich die Werte meist stark unter denen des Titans bleiben, besonders bei saureren Gesteinen.

Chromdiopsid . . .	1 —3 %	Cr ₂ O ₃	Glimmer . . .	0,02—0,2 %	Cr ₂ O ₃
gem. Augit . . .	0,02—0,2 %	„	Olivin . . .	0,02—0,2 %	„
gem. Hornblende	0,02—0,2 %	„			

Das Wolfram ist ein typisches Element der sauren Restkristallisationen. Es begleitet das Zinn in den „Zinngraniten“ und kann sich aus diesen Magmen noch weitgehend in deren pegmatitischer und pneumatolytischer Nachphase anreichern. Mineralogisch ist sein Vorkommen sehr einförmig. Es bildet Wolframate, und zwar in allererster Linie die Reihe des Wolframit, viel seltener den Scheelit:

Wolframit	68—75 %	WO ₃	Scheelit	69—71 %	WO ₃
-------------------	---------	-----------------	------------------	---------	-----------------

Fast das gleiche Verbreitungsgebiet in der magmatischen Abfolge besitzt das Uran. Die stärker abgekühlten Restlösungen werden von ihm noch mehr bevorzugt, so daß es in sauren Eruptivgesteinen eigentlich nur noch auf autometamorphem Wege zur Abscheidung kommt. Es bildet dabei ein Oxyd, die Pechblende, und einige Phosphate, die Gruppe der Uranglimmer, beide mit großem Urangelhalte:

Pechblende . . .	76—85 %	UO ₂ +UO ₃	Uranglimmer . . .	55—62 %	UO ₃
------------------	---------	----------------------------------	-------------------	---------	-----------------

Das Element Mangan ist in beinahe allen Eruptivgesteinen in nicht zu vernachlässigender Menge vorhanden. Eigentliche Manganmineralien finden sich nur in ganz beschränkter Menge in den hellen pegmatitischen Restdifferentiaten. Es sind dies im wesentlichen Wolframit, Columbit und Tantalit in Granitpegmatiten, Spessartin in pegmatitischen Granitapliten, und Astrophyllit in Nephelinsyeniten und deren Pegmatiten. Sie haben aber keine Bedeutung, da sie weder nach ihrer Verbreitung, noch nach ihrer lokalen Beteiligung an einem Gestein, noch schließlich, wie die folgende Tabelle zeigt, nach ihrem prozentualen Mn-Gehalte die Zusammensetzung der Gesteine stark beeinflussen können.

Spessartin	15—40 %	MnO	Columbit, Tantalit	3 —14 %	MnO
Wolframit	5—15 %	„	Astrophyllit . . .	3½—12½ %	„

Anders steht es mit dem in den Mafiten getarnten MnO. Hier ist seine eigentliche Verbreitung zu suchen, hat doch schon Vogt (1898) gezeigt, daß in ihnen allen im Mittel etwa 1½—2 % des vorhandenen FeO durch MnO ersetzt sind, in den basischen Gesteinen manchmal noch etwas mehr (bis 3 %), in den sauren etwas weniger (1 %). In der weitgehenden Übereinstimmung der Ionenradien (Fe²⁺ = 0,83 Å. Mn²⁺ = 0,89 Å) liegt es begründet, daß im normalen Bereich der magmatischen Differentiation, in dem fast ausnahmslos viel mehr Eisen als Mangan in der Schmelze zur Verfügung steht, das gesamte Mangan getarnt wird und es so nicht zur Bildung selbständiger Mn-Mineralien

kommen kann. Auch der Magnetit, von dem man vielleicht höhere Mn-Gehalte erwartet, macht von dieser Regel keine Ausnahme. Lediglich die in beiden ultrabasischen resp. in sauren Eruptiven auftretenden Granate, Pyrop und besonders Almandin, zeigen ein wesentlich höheres Verhältnis, da sie sich aus Magmen von ganz besonders manganreicher Zusammensetzung bildeten (auf den Eisengehalt, nicht absolut bezogen!). In ihnen könnte vielleicht auch trotz des relativ großen Unterschiedes in den Ionenradien ($Al^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$, $Mn^{3+} = 0,75 \text{ \AA}$, also 30% größer!) bis zu geringem Grade Mn_2O_3 als Vertreter des Al_2O_3 auftreten, während sonst in den gesteinsbildenden Silikaten ausnahmslos MnO vorliegt. — Die Mangangehalte der einzelnen Mafiten bewegen sich in folgenden Grenzen:

Almandin	1 — 3 %	MnO	Olivin	0,1 — 0,5 %	MnO
Turmalin	0,1 — 2 %	„	Augit	0,1 — 0,4 %	„
Magnetit	0,1 — 1½ %	„	Hornblende	0,05 — 0,3 %	„
Biotit	0,1 — 1 %	„	Muscovit	0,01 — 0,1 %	„
Pyrop	0,1 — 0,6 %	„			

Der Nickel-Gehalt der gesteinsbildenden Mineralien ist durch Vogt (1923) näher untersucht worden. Als einziges eigentliches Nickelmineral kommt der Pentlandit der Norite und Peridotite in Frage, der meist mit anderen Sulfiden, besonders Magnetkies, dicht verwachsen auftritt. Der Gehalt solcher Sulfidgemische erreicht in fast allen Fällen Werte zwischen 3½ und 4% Ni; nur sehr selten finden sich bis 8%, so daß man oft schon aus der Schwefelmenge bei der Gesteinsanalyse Rückschlüsse auf den zu erwartenden Anteil an Nickel ziehen könnte, wenn nicht auch alle begleitenden Mg-Silikate einen deutlichen Gehalt besäßen (Ionenradien: $Ni^{2+} = 0,77 \text{ \AA}$, $Mg^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$). In diesen schwankt nämlich die Menge des NiO zwischen 0,15 und 1% des vorhandenen MgO (im Mittel 0,4% bei Noriten) und scheint sich dabei reziprok zum gleichzeitig im Silikat auftretenden FeO zu verhalten. Als wahrscheinlichste Grenzwerte können angenommen werden:

Pentlandit	10 — 40 %	Ni	Hornblende	0,01 — 0,2 %	NiO
Olivin	0,1 — 0,5 %	NiO	Glimmer	0,01 — 0,2 %	„
Orthaugit	0,05 — 0,5 %	„	gem. Augit	0,01 — 0,1 %	„

Ein etwaiger Gehalt an Kobalt kann in Eruptivgesteinen in den allermeisten Fällen vernachlässigt werden. Er beträgt $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ des vorhandenen Nickelgehaltes und wird daher wohl nur in ungewöhnlich sulfidreichen Gesteinen einen Wert in der zweiten Dezimale erreichen.

Kupfer tritt in Silikatgesteinen nur als Kupferkies in Erscheinung, der theoretisch 34½% Cu enthält. Das Zink bildet unter den gleichen Bedingungen das einfache Sulfid Zinkblende mit 67% Zn. Wie oft erst das Erzmikroskop zeigt, sind aber meist verschiedene Sulfide dicht miteinander verwachsen. Als Überschlagn kann man

dann nach Vogt annehmen, daß in den gesamten Sulfiden 2 bis 2½% Cu enthalten sein werden, selten mehr.

Ein Kupfer- und Zink-Gehalt in gesteinsbildenden Silikaten könnte wegen der Gleichheit der Ionenradien ($\text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} = \text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$) in den meisten Mafiten in beliebiger Höhe auftreten. Das Kupfer wird aber nicht ohne Grund als Idealfall der chalkophilen Tendenz bei der irdischen Differentiation dargestellt, so daß Gehalte, wie sie in älteren Mineralanalysen hier und da angegeben worden sind (z. B. Cossyrit mit 0,4% CuO), wohl auf einer ungenügenden Aufbereitung des Analysenmaterials beruhen werden. Ebenso sind die Zinkgehalte der normalen Mafiten nur äußerst gering, obgleich wir von bestimmten Zinklagerstätten auch reinen Zinkolivin und Zinkpyroxen kennen.

Auch das Blei ist so stark chalkophil, daß wir es in Eruptivgesteinen nur äußerst selten und in geringer Menge beobachten, und zwar als Bleiglanz mit 86½% Pb, der wiederum in der Regel nur im Gemisch mit anderen Sulfiden auftritt. In Mg-Fe-Silikaten kann das Blei dagegen wegen des verhältnismäßig großen Ionenradius nicht getarnt werden. Eher ist an eine Vertretung des Calciums zu denken, und tatsächlich hat Stelzner im Apatit aus einem Schwarzwälder Granit Spuren Pb nachgewiesen.

Die Erdalkalimetalle Barium und Strontium zeigen in Eruptivgesteinen sehr viele gemeinsame Eigenschaften. So treten sie z. B. nicht als eigentliche Barium- resp. Strontium-Mineralen auf, sondern getarnt, bzw. abgefangen in Feldspäten und Mafiten. Nur ihre quantitativ voneinander abweichende Beteiligung macht eine getrennte Besprechung nötig.

Wir kennen einen monoklinen Barium-Feldspat, den Celsian. Seine Mischkristalle mit Orthoklas werden von $\text{Or}_{67}\text{Ce}_{33}$ bis $\text{Or}_{85}\text{Ce}_{15}$ (entsprechend $> 7\frac{1}{2}\%$ BaO) als Hyalophan bezeichnet. In Eruptivgesteinen kommen aber nur Orthoklase mit wesentlich geringerer, wenn auch ziemlich konstanter Beimischung der Celsiankomponente vor. In Graniten führen die Orthoklase rund 0,1% BaO, und nur in intermediären mediterranen Gesteinen steigt der Gehalt der Sanidine über 1% BaO. Über den Anteil des Celsianmoleküls am Aufbau der Plagioklase wissen wir noch verhältnismäßig wenig. In Eruptivgesteinen liegen ihre Ba-Gehalte unter denen der Orthoklase, was leicht verständlich wird, wenn man die relative Ähnlichkeit der Ionenradien von $\text{Ba}^{2+} = 1,43 \text{ \AA}$ und $\text{K}^{+} = 1,33 \text{ \AA}$ mit dem wesentlich größeren Sprunge zu $\text{Ca}^{2+} = 1,06 \text{ \AA}$ vergleicht, der eine Aufweitung des Gitters um etwa 35% verlangt.

Da das Barium eine deutliche Tendenz zur Anreicherung in Restschmelzen hat, finden wir es bei den Mafiten im wesentlichen nur in

den H_2O -reichsten, den Glimmern, wo es wieder als Ersatz des Kaliums abgefangen wird. Biotite führen ausnahmsweise sogar bis zu 6% BaO. Es ist auffallend, daß das Barium in der anschließenden pneumatolytischen Phase kaum mehr auftritt, dagegen wieder häufig in der hydrothermalen als Baryt. — Die BaO-Gehalte einiger Silikate sind:

Biotit	0,1 — 3 % BaO	Plagioklas	0,01 — 0,2 % BaO
Orthoklas	0,05 — 1,5 % „	Augit	0,01 — 0,1 % „

Das Strontium macht in Gesteinen im allgemeinen nur ein Drittel des Bariums aus. Da es sich ähnlich, aber schwächer als dieses, mit dem Fortschreiten der Differentiation bis zu einem gewissen Punkte in der Schmelze anreichert, ist die Ausscheidungsfolge der Mineralien zugleich eine Reihe mit zunehmendem SrO-Gehalte, bezogen auf den CaO-Gehalt der betreffenden Mineralien (Noll 1933). Über den absoluten Prozentgehalt sind wir durch Nolls Untersuchungen sehr gut orientiert. Die Speicherung erfolgt noch deutlicher als beim Barium vorwiegend durch das Abfangen in Kalimineralien ($Sr^{2+} = 1,27 \text{ \AA}$, $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$) und nur in geringem Umfange wegen der großen Ionenradien-Differenz durch Tarnung in Kalkmineralien ($Ca^{2+} = 1,06 \text{ \AA}$). Es enthalten:

Zeolithe	< 1 % SrO	Augit, Hornblende	0,01 — 0,1 % SrO
Orthoklas	0,05 — 0,5 % „	Apatit	0,02 — 0,04 % „
Plagioklas	0,01 — 0,2 % „	Biotit	0,01 % „
Leuzit	0,01 — 0,1 % „		

Das Beryllium finden wir als selbständigen Mineralbildner nur in den sauren Restmagmen und ihren Pegmatiten. Wir kennen drei wichtigere Silikate, davon zwei mit Aluminium, eines mit Mangan:

Chrysoberyll	17 — 19 % BeO	Helvin	10½ — 14 % BeO
Beryll	11½ — 13½ % „		

Bisher ganz unbeachtet ist das Auftreten des Berylliums in Nephelinsyeniten, wo es von Goldschmidt und Peters (1932) nachgewiesen worden ist. Vielleicht vertritt es hier das Silizium bestimmter Silikate ($Be^{2+} = 0,34 \text{ \AA}$, $Si^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$) in derselben Art, wie man es für das Aluminium anzunehmen gewohnt ist. Ein Abfangen durch Tonerde selbst ist nicht so wahrscheinlich.

Aegirin, Barkevit	0,01 — 0,1 % BeO	Zinnwaldit	0,01 — 0,1 % BeO
Nephelin	0,01 — 0,1 % „	Alkalifeldspat	0,01 % „

Das Lithium ist ein Element, das man in den meisten Gesteinen, besonders den hellen, nachweisen kann, das aber nur in den letzten Restkristallisationen der magmatischen Differentiation, den „Zinngraniten“ und den sauren Granitpegmatiten, mineralogisch in Erscheinung tritt. Es kann kaum im Feldspat getarnt werden, da sein Ionenradius ($Li^+ = 0,78 \text{ \AA}$) von dem des Kali ($K^+ = 1,33 \text{ \AA}$) und

wohl auch des Natron ($\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$) zu stark abweicht, sondern tritt lieber selbständig mit Aluminium als Phosphat (Amblygonit) oder als Silikat (Spodumen, besonders häufig aber Lithionglimmer) auf:

Amblygonit	8—10 % Li_2O	Lithionglimmer . . .	3—10 % Li_2O
Spodumen	4—7 % „		

Da diese drei ein ganz eng begrenztes Verbreitungsgebiet besitzen, das Lithium aber in Spuren bis in die Syenite und Diorite zu verfolgen ist, müssen die gewöhnlichen gesteinsbildenden Mineralien Lithium in ganz geringer Menge abfangen. In erster Linie wäre dabei wegen der Gleichheit der Ionenradien an Magnesium zu denken, doch sind darüber meines Wissens noch keine Untersuchungen bekannt geworden.

In einer großen Anzahl von Lithionglimmern, und zwar durchaus nicht in den lithionreichsten, tritt ein beachtlicher Teil Rubidium und etwas Cäsium auf. Auch in den Kalifeldspäten (Mikroklin) der Granitpegmatite sind die beiden selteneren Alkalimetalle häufig beobachtet worden. Die relativ geringen Rubidiummengen können neben Kali wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien ($\text{Rb}^+ = 1,49 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,33 \text{ \AA}$) keine selbständigen Minerale bilden. Vom viel selteneren Cäsium dagegen kennen wir, da es mit seinen $1,65 \text{ \AA}$ kaum mehr in Kalimineralien getarnt werden kann, aus granitpegmatitischen Rest-laugen das Cäsium-Aluminium-Silikat Pollux.

Zinnwaldit	0,5 —2 % Rb_2O ,	0,5 % Cs_2O
Kalifeldspat	0,01—0,3 % „	—
Pollux	—	36½ % „

Die beiden Halogene Fluor und Chlor haben trotz ihrer gleichen Valenz im Hinblick auf das Vorkommen in Gesteinen nur wenig Gemeinsames. Quantitativ ist das Fluor bei weitem stärker beteiligt. In der Hauptphase der magmatischen Erstarrung bildet der Apatit den wesentlichsten Fluorträger. Er findet sich in intermediären und sauren Gesteinen mit ziemlicher Konstanz und enthält theoretisch 3,8 % F, in Wirklichkeit meist weniger (OH, etwas Cl). In den sauren Restdifferentiaten, in denen sich Fluor sehr stark anreichert, solange es nicht in das Nebengestein entweichen kann (Pneumatolyse!), finden sich gesteinsbildend als ausgesprochene Fluormineralien Topas, Lithionglimmer und Amblygonit. Die in ihnen enthaltenen Halogenmengen sind oft ganz beachtlich:

Topas	20½ % F	Amblygonit	3 —10 % F
Lithionglimmer	6—13 % „	Fluorapatit	2½—4 % „

Ebenso wichtig wie im Apatit, aber meist wenig beachtet, ist der Fluorgehalt einer großen Anzahl von Mafiten der Hauptkristallisation. Augit, Hornblende, Biotit, Muscovit, Turmalin, sie alle haben einen gewissen Prozentsatz an Fluor aufzuweisen und bewirken durch ihre

Menge, daß die Analyse auch der apatitärmsten Gesteine manchmal merkliche Fluor-Gehalte aufweisen kann:

Biotit	0,1—2 % F	Augit	0,01—0,1 % F
Turmalin	0,1—1 % „	Muscovit	0,01—0,1 % „
Hornblende	0,1—0,3 % „		

Im Apatit kann auch Chlor herrschend auftreten. Die Grenze im Gesteinssystem, bei der die beiden Halogene ihre Stellung wechseln, ist noch nicht bekannt. Sicher ist Chlorapatit die Regel in Gabbrogesteinen. Er enthält hier theoretisch 6,8% Cl. Eudialyt und auch der Skapolith der Restschmelzen sind als weitere, allerdings untergeordnete Chlorträger zu nennen. Ein Mineral, bei dem Chlor nicht durch Fluor ersetzt wird, ist der Sodalith der Alkaligesteine. Durch seine Anwesenheit kann, wie z. B. bei Tawit, der höchstmögliche Chlorgehalt eines magmatischen Gesteins erreicht werden.

Sodalith	7% Cl	Eudialyt	1 — 1½ % Cl
Chlorapatit	3—6% „	Skapolith	0,1—2 % „

Der Schwefel findet sich in Eruptivgesteinen meist als Sulfid, zum Teil aber auch als Sulfat. Die Sulfide der zweiwertigen Metalle Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Pentlandit, sind in basischen Gesteinen entschieden häufiger anzutreffen als in sauren. Auch bilden sie hier größere Mengen, konzentriert als Sulfidgesteine sogar ganze Lagerstätten. Aber selbst in Graniten finden sich noch geringe Mengen Kiese. Eine Sonderstellung nimmt das Mangan-Sulfid-Silikat Helvin ein, das in der Pegmatitphase lokal auftritt. Schließlich sei noch der Lasurit erwähnt, ein Glied der komplexen Sodalithgruppe, das neben viel Sulfat auch noch kleine Mengen Natriumsulfid enthält. Er findet sich magmatisch neben Nosean in einigen selteneren Ganggesteinen (Polzenite).

Pyrit	53½ % S	Pentlandit	32—38 % S
Magnetkies	37—42 % „	Helvin	5—6 % „
Kupferkies	35 % „	Lasurit	2½ % „

Die Gruppe der gesteinsbildenden Sulfate ist auf die Alkaligesteine mit Kieselsäure-„Defizit“ beschränkt. Die komplexen Sulfat-Silikate Hauyn, Nosean und Lasurit haben dadurch zwar ein sehr beschränktes, dafür aber recht charakteristisches Verbreitungsgebiet.

Ein häufiger Fehler älterer Gesteinsanalysen ist es, daß dieser Sulfatschwefel einfach mit als Sulfidschwefel angegeben ist, ebenso wie es häufig vorkam, daß Sulfidschwefel als SO₃ dargestellt wurde. Die Schuld dafür trifft aber schließlich meist den Petrographen, der es nicht für nötig hielt, Analyse und Mineralbestand in Einklang zu bringen. — Die Gehalte der drei Mineralien sind:

Hauyn	12 % SO ₃	Nosean	8% SO ₃
Lasurit	10½ % „		

Vom Kohlenstoff soll hier nichts Näheres angegeben werden. Er ist in der Übersichtstabelle 1 überhaupt nicht angeführt worden, obwohl er von Washington & Clarke der Menge nach als etwa dem Fluor entsprechend angegeben wird. Seine wichtigste Verbindung, die Kohlensäure, ist nämlich in Magmatiten nur in den wenigsten Fällen primären Ursprungs. Vielmehr ist ihr Auftreten, einen Teil der Alkaligesteine ausgenommen, auf die zersetzende Einwirkung der Atmosphären zurückzuführen. Der Gesteinsanalytiker wird daher guttun, stets wenigstens qualitativ auf CO_2 zu prüfen.

B. Die Gehalte in Eruptivgesteinen.

Nachdem wir die Verteilung der selteneren Elemente in den einzelnen gesteinsbildenden Mineralien kennen gelernt haben, können wir die im folgenden angeführten, aus Gesteinsanalysen statistisch ermittelten Gehalte der Magmatite leicht überblicken und ihre inneren Zusammenhänge verstehen. Wie schon oben erwähnt, wurden auf Grund der stets vorliegenden quantitativen Modalbestände natürliche Gesteinsfamilien gebildet. Ihre jeweilige Abgrenzung ist in dem angeführten Kompendium (Tröger 1935) eingehend dargestellt worden. Die Familien werden hier weiterhin zu Gruppen zusammengefaßt, so daß die Sippenbeziehungen noch stärker zum Ausdruck kommen.

Die zur Orientierung den Tabellen beigegebenen Kieselsäurewerte sind nicht so zu verstehen, daß man mit ihrer Hilfe eine Analyse ohne Kenntnis des Mineralbestandes einordnen könnte. Der mittlere SiO_2 -Gehalt von 69% für Alkaligranite und von 67% für Alkalikalkgranite bedeutet also nicht etwa, daß die Grenze zwischen beiden bei 68% läge. Gesteinsnamen sind an bestimmte quantitative Mineralbestände geknüpft, und diese sind nur bedingt vom Chemismus abhängig.

Tabelle 2.

Seltenere Elemente in der granitisch-quarzdioritischen Gruppe.

Gew.-%	Perazidite	Aplit-granite	Alkali-granite	Alkali-kalk-granite	Grano-diorite	Quarz-diorite
SiO_2	84	74	69	67	63	62
TiO_2	0,05	0,15	0,5	0,6	0,8	0,9
P_2O_5	0,01	0,02	0,2	0,2	0,2	0,2
MnO	0,01	0,1	0,15	0,15	0,15	0,1
BaO	0,02	0,06	0,07	0,07	0,06	0,05
SrO	Sp.	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
ZrO_2	0,03	0,05	0,05	0,05	0,02	0,01
Li_2O	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	Sp.
S	0,02	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
F	Sp.	0,02	0,05	0,05	0,02	0,02
Cl.	Sp.	Sp.	0,01	0,01	0,01	0,01

In der granitisch-quarzdioritischen Gruppe (Tab. 2) werden wir alle die selteneren Elemente relativ angereichert finden, die eine Neigung zur pneumatolytischen Phase haben und zwar in unserer Tabelle von rechts nach links in zunehmendem Maße. Dabei ist zu bedenken, daß eine Änderung, die in bezug auf den Metalloxyd-Gehalt eine Zunahme darstellt, wegen des starken Ansteigens der SiO_2 -Werte immer noch als langsames Abnehmen der Prozentzahlen in Erscheinung treten kann.

Titan und Phosphorsäure sowie Mangan zeigen eine schön gesetzmäßige Abnahme mit wachsendem SiO_2 . In der Tabelle ist leider nicht die Tatsache ausdrückbar, daß bei gleicher Azidität die Phosphorsäure vom Gehalte an fluider Phase im Schmelzfluß abhängig ist. Während in Pegmatiten sich P_2O_5 noch anreichern kann, sind entgaste Schmelzen, also Granitaplite, im allgemeinen arm daran. — Nickel, Chrom und Vanadin sind stets vorhanden, jedoch nur in Spuren bis höchstens 0,01 %, wie das der Beteiligung an Mafiten entspricht.

Barium hat, wenn man die Menge der Kieselsäure bedenkt, gegenüber den Werten der später folgenden Tabellen eine deutliche Anreicherung zu verzeichnen, dagegen sind die Strontiumgehalte ziemlich gering, so daß das Strontium in einzelnen Gesteinen den zehnten Teil des Barium und sogar noch weniger ausmachen kann. — Zirkon scheint in Graniten angereichert zu sein, wenn auch die Syenite und Nephelinsyenite zum Teil noch höhere Werte ausweisen. — Die seltenen Erden sind stets in Spuren vorhanden.

Die seltenen Alkalien sind stärker als z. B. das Kalium angereichert. Das Lithium kann daher bedeutende Beträge erreichen, die bei manchem Greisen ein volles Prozent betragen (Mittel nach Goldschmidt 0,2 % Li_2O). Rubidium ist noch stärker angereichert, so daß es die doppelten Beträge des Lithiums aufweist. In Greisen scheint es dagegen wieder abzufallen (Goldschmidt). Leider ist es bisher noch kaum einmal bestimmt worden. Das viel seltenere Cäsium kommt überhaupt in einer Größe über 0,01 % nur noch in Graniten mit starkem pneumatolytischen Einschlage vor.

Der Schwefelgehalt beweist, daß bis in die sauersten Differentiate kleinste Mengen Sulfide (wohl meist Pyrit) auftreten. — Die Halogene zeigen eine starke Vorherrschaft des Fluor. Ihr Betrag ist meist nicht viel höher als zur Bildung von Apatit erforderlich ist. — Borsäure scheint auch in der sauersten Differentiaten, falls nicht gerade Turmalin wesentlich beteiligt ist, immer unter 0,01 % zu bleiben. — Gallium und Germanium können in Graniten und Pegmatiten lokal die 0,01 %-Grenze überschreiten.

Die syenitisch-monzonitische Gruppe (Tab. 3) ist in vieler Beziehung eine einfache Fortsetzung der Tendenzen der Granite.

Tabelle 3.

Seltener Elemente in der syenitisch-monzonitischen Gruppe.

Gew.-%	Aplo- syenite	Alkali- syenite	Kalk- alkali- syenite	Monzo- nite	Mange- rite	Lusita- nite
SiO ₂	64	59	55	51	51	52
TiO ₂	0,4	1,0	1,0	1,3	1,5	1,5
P ₂ O ₅	0,06	0,35	0,5	0,6	0,8	0,9
MnO	0,05	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2
BaO	0,08	0,10	0,15	0,15	0,10	0,10
SrO	0,05	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05
ZrO ₂	0,08	0,07	0,06	0,01	0,01	0,05
S	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10
F	0,02	0,06	0,08	0,10	0,10	0,15
Cl	Sp.	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01

Titan, Phosphorsäure und Mangan steigen weiterhin beim Abnehmen der Kieselsäure. Nickel, Chrom und Vanadin sind mindestens in Spuren vorhanden, bei den basischeren Gesteinen gewinnen sie sogar schon zahlenmäßig darstellbare Werte (0,01—0,02 %).

Barium erreicht in allen Familien hohe Zahlen, die nur noch beim Nephelinsyenit übertroffen werden, und das Strontium kann Werte von rund der Hälfte des Bariums aufweisen, weil es beim Kalireichtum der Syenite hervorragend abgefangen wird. Die seltenen Erden treten bei den saureren Gliedern immer noch in Spuren auf und verschwinden dann allmählich. Immerhin können sie lokal auch einmal bedeutende Beträge erreichen.

Lithium und Rubidium findet sich in Spuren oder um 0,01 %, haben also eine deutliche Abnahme erfahren. Dagegen steigen die Halogene, entsprechend der stärkeren Beteiligung des Apatit, stärker an, wobei Chlor immer noch stark zurückbleibt. — Der Schwefelgehalt ist gegenüber dem der Granite kaum verändert.

Die foyaitisch-thermalithische Gruppe (Tab. 4) zweigt in sippentheoretischer Hinsicht etwa bei der Familie der Alkalisyenite von der eben behandelten Gruppe ab. Entsprechend schließen sich auch unsere Zahlenwerte ganz gut dort an. Der Wert des Titans bewegt sich in den basischen Familien um 2 % herum und wird nur noch von dem der ultrabasischen Alkaligesteine übertroffen. Phosphorsäure erreicht hier die höchsten Mittelwerte unserer Tabellen überhaupt. Es zeigt sich, wenn man alle fünf Tabellen einmal miteinander vergleicht, daß die Alkaligesteine sowohl für den Titangehalt wie für die Phosphorsäure wesentlich höhere Beträge aufweisen, als die entsprechend sauren pazifischen Familien.

Tabelle 4.

Seltene Elemente in der foyaitisch-theralithischen Gruppe.

Gew.-%	Eläolith- syenite	Thera- lithe	Essexite	Malignite Shonki- nite	Ijolithe	Turjaite
SiO ₂	54	51	47	46	41	37
TiO ₂	0,7	1,1	2,0	2,2	2,0	1,8
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,6	1,3	0,8	0,9
BaO	0,20	0,15	0,15	0,25	0,15	0,15
SrO	0,15	0,08	0,08	0,15	0,05	0,10
ZrO ₂	0,20	0,03	0,02	0,04	0,05	0,03
Cr ₂ O ₃	Sp.	Sp.	0,01	0,05	0,02	0,05
V ₂ O ₃	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02
MnO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,15	0,3
NiO	Sp.	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
selt. Erden	0,05	0,02	0,01	0,03	Sp.	Sp.
S	0,25	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
F	0,08	0,05	0,08	0,15	0,10	0,10
Cl	0,05	0,03	0,03	0,10	0,03	0,03

Auch die Erdalkalien haben in der foyaitischen Gruppe ihre höchste Entwicklung, nämlich in den Eläolithsyeniten und den Shonkiniten, da diese als orthoklasreiche Gesteine dazu besonders geeignet sind. Ein höherer Nephelingegehalt drückt die Werte sofort stark herunter, wie man aus dem Vergleich zwischen Shonkiniten und Ijolithen erkennen kann. Übrigens wechseln die Werte der Erdalkalien regional ziemlich stark. Sie könnten deshalb mit Erfolg zur Trennung verschiedener magmatischer Serien herangezogen werden. Das Verhältnis zwischen Strontium und Barium liegt fast immer über 1:2. Es erreicht in einzelnen Gesteinen manchmal 1:1.

Die seltenen Erden sind bei den Foyaiten ebenfalls besonders angereichert. Ihre Werte werden leider nicht häufig genug bestimmt und schwanken regional sehr stark, so daß die angegebenen Zahlen vielleicht noch zu klein sind, besonders wenn es sich um Produkte der Restkristallisation handelt. — Nach Goldschmidt und Peters (1931) kann in der Familie der Eläolithsyenite auch 0,01% Ga₂O₃ erwartet werden. — Beim Eläolithsyenit erreicht auch das Zirkonium seinen höchsten Wert. — Beryllium ist kaum einmal bestimmt worden. Nach Goldschmidt soll es in Nephelinsyeniten 0,01% im Mittel erreichen, in melanokraten Nephelingesteinen sogar 0,1%, so daß es sich wohl lohnen dürfte, danach zu suchen.

Chrom und Vanadin, die in den hellen Familien nur in Spuren auftreten, haben 0,01—0,05% aufzuweisen, sobald der Gehalt an Mafiten etwas mehr ansteigt. Mangan hält sich dagegen ziemlich un-

abhängig von der SiO_2 -Menge auf etwa gleicher Höhe, und auch das Nickel ist fast konstant, wenn man von der ersten Familie absieht.

Lithium ist stets in Spuren anzutreffen; allein bei den Eläolithsyeniten kann es noch 0,01% aufweisen. — Schwefel sowie Chlor haben durch die ganze Tabelle hindurch immer etwa die gleichen Werte; und das Fluor nimmt mit dem Apatitgehalte gesetzmäßig zu. Zu beachten ist, daß bei der vorliegenden Zusammenstellung die Gehalte an SO_3 und Cl, die durch die eventuelle Gegenwart von Mineralien der Sodalithgruppe verursacht werden, nicht mit dargestellt worden sind. Ihre Beträge müssen von Fall zu Fall besonders eingesetzt werden.

Tabelle 5.

Seltenere Elemente in der dioritisch-gabbroiden Gruppe.

Gew.-%	Anorthosite	Diorite, Gabbrodiorite	Gabbros	Tilaite
SiO_2	56	52	46	41
TiO_2	0,5	1,3	1,7	1,4
P_2O_5	0,25	0,30	0,35	0,35
Cr_2O_3	Sp.	0,01	0,1	0,3
V_2O_5	—	0,02	0,04	0,05
MnO	0,05	0,15	0,20	0,15
NiO	—	0,01	0,05	0,07
CuO	—	Sp.	0,03	0,04
BaO	0,10	0,05	0,03	0,02
SrO	0,05	0,02	0,02	0,01
S	0,1	0,1	0,2	0,2
F	0,01	0,02	0,03	0,03
Cl	0,03	0,04	0,05	0,05

Die dioritisch-gabbroide Gruppe (Tab. 5) ist genetisch als die direkte Fortsetzung der granitisch-quarzdioritischen aufzufassen und wird sich daher an die dort aufgeführten Werte anschließen. Die Familie der Anorthosite als Vertreter der monomikten Kristallsaigerprodukte fällt selbstverständlich etwas aus der Reihe heraus. — Titan erreicht sehr hohe Beträge, die in der pazifischen Sippe nur noch von den Erzgesteinen übertroffen werden. Phosphorsäure ist ebenfalls stark angereichert. Chrom und Vanadin, die bei der granitischen Gruppe nur in Spuren auftreten, gewinnen bei den gabbroiden Typen sehr schnell an Bedeutung. Wie bei den Oxyden der zweiwertigen Metalle Mn, Ni, Cu beruht diese Zunahme auf der vorwiegenden Beteiligung der Mafiten am Gesteinsaufbau. Mangangehalte über ein Prozent, wie sie in älteren Analysen manchmal angegeben worden sind, müssen aber doch mit Vorbehalt betrachtet werden; bei Anwen-

dung der Azetatmethode ist ein Bestimmungsfehler durch das Mitfallen von Al sehr wahrscheinlich.

Die Erdalkalien verlieren immer mehr an Bedeutung. Nur bei den feldspatreichen Anorthositen ist ihre Beteiligung selbstverständlich erhöht. Das Verhältnis von Strontium zu Barium weist Mittelwerte etwa um 1:2 herum auf. — Die seltenen Erden treten in den saureren Gliedern in Spuren auf; bei den basischeren sind sie meist nur noch spektroskopisch nachweisbar. Ganz ähnlich verhalten sich Zirkonium und Lithium, die man am ehesten antrifft, wenn Biotit unter den dunklen Gesteinskomponenten vorherrscht. Die Neigung dieser beiden Elemente, in späten, relativ wasserreichen Differentiaten sich anzureichern, gibt dafür eine ausreichende Erklärung.

Schwefel ist im Mittel mit einem oder zwei Zehntelprozenten beteiligt. Er tritt vorwiegend als Magnetkies auf, bindet aber auch den größeren Teil von Ni und Cu. — Die Halogene zeigen einen ausgesprochenen Wechsel in ihrer Bedeutung. Fluor befindet sich nur noch in Silikaten, während der Gehalt an Chlor dem an P_2O_5 proportional verläuft und damit das vorwiegende Auftreten von Chlorapatit beweist.

Tabelle 6.

Seltene Elemente in der ultrabasischen Gruppe.

Gew.-%	Alkali- kalkpyro- xenite	Perido- tite	Amphi- bololithe	Alkali- pyro- xenite	Melilitho- lithe	Magnetit- gesteine
SiO ₂	48	40	40	39	36	1
TiO ₂	0,4	0,15	1,3	2,9	2,4	10,7
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	1,0	0,9	0,01
Cr ₂ O ₃	0,3	0,25	0,1	0,1	0,05	0,2
V ₂ O ₅	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,25
MnO	0,07	0,25	0,55	0,15	0,15	0,25
NiO	0,10	0,15	0,02	0,02	Sp.	0,25
CuO	0,06	0,1	0,02	0,02	0,01	0,03
BaO	0,01	Sp.	0,01	0,05	0,10	0,00
SrO	Sp.	Sp.	Sp.	0,02	0,10	0,00
selt. Erden	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
S	0,30	0,25	0,25	0,20	0,05	0,15
F	0,01	0,01	0,30	0,15	0,15	0,00
Cl	0,01	0,01	0,01	0,10	0,04	0,00

Die ultrabasische Gruppe (Tab. 6) ist sippentheoretisch sehr uneinheitlich zusammengesetzt und weist daher auch in ihren Gewichtsprozenten nicht die bisher beobachtete schöne Regelmäßigkeit auf. Die ersten drei Familien gehören zu den pazifischen Magmen; Kolonne

4 und 5 sind typische Alkaliabkömmlinge; Nummer 6 schließlich gehört wieder zur pazifischen Sippe.

Die Berechnung von Mittelwerten war für diese ganze Gruppe oft nicht leicht, da die selteneren Elemente sehr empfindlich auf die Differentiationsbedingungen reagieren. Im allgemeinen sind die ultrabasischen Gesteine nahezu monomikte, abgesaigerte Erstkristallisationen, und diesen entsprechen die in Tab. 6 zur Darstellung gebrachten Verhältnisse. Aus ihnen können aber auch sekundär Restschmelzen abgequetscht werden, die immer noch ultrabasischen Mineralbestand aufweisen. Diese weichen vielfach infolge ihres gänzlich veränderten Gehaltes an selteneren Elementen von den eigentlichen Saigerprodukten ab. Man denke z. B. an die sulfid- oder apatitreichen Eisenerze. Ihre Gehalte konnten nicht aufgeführt werden, weil sie zu stark variieren.

Durch den Gehalt an TiO_2 und P_2O_5 unterscheiden sich die pazifischen und atlantischen Ultrabasite scharf. Die ersteren haben meist sehr niedrige Gehalte und heben sich dadurch auch von den Gesteinen der gabbroiden Gruppe ab, an die sie sich sonst anschließen. Ganz ausnehmend hoch ist dagegen der Titangehalt bei den Magnetitgesteinen, so daß Übergangsformen zwischen ihnen und den pazifischen Familien 1 bis 3 auch hohe Titangehalte aufweisen werden, allerdings in mineralisch ganz anderer Form als die atlantischen Gesteine. — Chrom und Vanadin sind meist gut vertreten; chromarm sind nur die Melilithgesteine. Der extreme Vanadiningehalt der Magnetitgesteine bildet die Fortsetzung einer Entwicklungsreihe, die in der gabbroiden Gruppe ansetzte, aber bei den Pyroxeniten und Peridotiten wegen deren nahezu monomineralischer Natur unterbrochen wurde. — Mangan, Nickel und Kupfer sind durchgehends vertreten; Pyroxenite und Peridotite werden aber bevorzugt. In diesen beiden Familien ist auch das Platin beheimatet. Es kann hier öfters in Spuren auftreten.

Die seltenen Erden sowie die Erdalkalien scheinen praktisch auf die atlantischen Familien der Gruppe beschränkt zu sein, in denen auch das Zirkonium in geringer Menge auftritt. Dagegen findet sich nach Goldschmidt und Peters (1931) das Skandium in Spuren bis 0,01 % vorwiegend in Pyroxeniten. Lithium erscheint nur bei den Alkalipyroxeniten und Melilitholithen in Spuren. — Der Schwefelgehalt hat gegenüber der gabbroiden Gruppe noch eine kleine Steigerung erfahren. Die Halogene sind etwa dem P_2O_5 -Gehalt proportional; außerdem führt die Familie der Amphibolgesteine ziemlich viel Fluor in den Silikaten.

Überblicken wir noch einmal die Tabellen 2—6, so erkennen wir, daß der Verteilung der selteneren Elemente eine deutliche Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt. Man könnte daraus schließen, daß künftig

ihre Bestimmung in Gesteinsanalysen nur noch von geringem wissenschaftlichen Werte ist, da wir ja durch die schon vorliegenden Arbeiten genügend über ihre Verteilung unterrichtet sind. Bei einer solchen Beurteilung der Verhältnisse wäre aber vergessen worden, daß die hier wiedergegebenen Gruppentabellen ja nur Mittelwerte darstellen. Einzelne Gesteinskomplexe, die genetisch miteinander verknüpft sind, also zu einer gemeinsamen magmatischen Serie (Tröger 1930) gehören, zeigen gewisse Eigenheiten in den Gehalten an selteneren Elementen über die ganze Serie verbreitet, also unabhängig von der Zusammenstellung der Hauptmineralien. So können einzelne Elemente, verglichen mit den oben angeführten Zahlen, in einer Serie stets erhöhte Werte aufweisen, andere wieder umgekehrt auffallend vermindert sein. Der Gehalt an selteneren Elementen wird also zur Charakterisierung der Verwandtschaftsbeziehungen einer Serie und zum Nachweise der Verwandtschaft zwischen einzelnen Gesteinen in vielen Fällen von hohem Werte sein können. Erfahrungen auf diesem neuen Gebiete liegen allerdings noch kaum vor. Den ersten Versuch in dieser Richtung hat Holmes (1932) an Gesteinen der Ruwenzori-Provinz gemacht, die er durch die veränderte Beteiligung der selteneren Elemente sehr wohl charakterisieren konnte.

Man hat in Deutschland der Bestimmung der selteneren Elemente bisher leider viel zu wenig Interesse entgegengebracht, wohl weil man den praktischen Wert dieser oft etwas mühevollen Arbeit zu gering schätzte. Es wäre erfreulich, wenn die vorliegende Zusammenstellung dazu anregen könnte, künftighin etwas mehr Wert auf die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten bei der Verbreitung der selteneren chemischen Elemente in den Eruptivgesteinen zu legen.

Dresden, den 31. Oktober 1934.

Literaturverzeichnis.

- Berg, G., Arch. f. Lagerstätten-Forsch. Preuß. geol. Landesanst. 28, 1922.
 —, Vorkommen u. Geochemie d. min. Rohstoffe. Leipzig 1929.
 Clarke, F. W., The Data of Geochemistry. U.S. geol. Surv., Bull. 695, 1920.
 Clarke, F. W. und Steiger, J. Washington Acad. Sci. 4, 60, 1914.
 Clarke, F. W. und Washington, U.S. geol. Surv., Prof. Pap. 127, 1924.
 Goldschmidt, V. M., Skr. Vidensk.-Selsk. Kristiania, M.-N. Kl. 1924₆, 1924.
 —, Fortschr. d. Min., Krist., Petr. 17, 112, 1933. — Mit ausführlichem Literaturverzeichnis!
 Goldschmidt, V. M. und Peters, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M.-Ph. Kl. 1931, 165 u. 257.
 —, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M.-Ph. Kl. 1932, 360 u. 528.
 —, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M.-Ph. Kl. 1933, 141.
 Großer, G., Die Berechnungsmeth. d. chem. Verwitt., dargest. am Titan. Inaug.-Diss., Dresden 1934.

- v. Hevesy und Würstlin, Z. phys. Chemie, A 139 (Haber-Bd.), 605, 1928.
- v. Hevesy, Alexander und Würstlin, Z. anorg. allgem. Chemie 194, 315, 1930.
- Hillebrand, W. F., Amer. J. Sci. (4), 6, 209, 1898.
- Holmes und Harwood Quart, J. geol. Soc. 88, 419, 1932.
- Jakob, J., Z. Krist. 82, 274, 1932.
- Kunitz, W., Fortschr. Min., Krist., Petr. 13, 52, 1929.
- Machatschki, F., Zbl. f. Mineral 1930 A, 89.
- Noll, W., Chemie d. Erde 8, 507, 1933.
- Tröger, E., Neues Jahrb. f. Mineral., Beil. 62 A, 266, 1930.
- , Spezielle Petrogr. d. Eruptivgest. Fortschr. d. Min., Krist., Petr., Beil. 1, 1935.
- Vogt, J. H. L., Z. prakt. Geol. 1898, 225.
- , Econom. Geol. 18, 307, 1923.
- , Skr. Vidensk.-Selsk. Oslo, M.-N. Kl. 19317, 1932.
- Washington und Merwin, Amer. Mineralogist 12, 233, 1927.

Röntgenographische Untersuchungen an Türkisen.

Von Fritz K. Mayer, z. Z. Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung im Text.

Das Material für die röntgenographischen Untersuchungen stammt von verschiedenen Fundorten, um eine möglichst gute Übersicht der Ergebnisse zu bekommen.

- I. Türkis von Silver-City (Amerika)
Farbe: bläulichgrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,76¹⁾
Glühverlust: 18,18 % (Farbe: dunkelbraun).
- II. Türkis von Travoux bei Montrebras (Frankreich)
Farbe: hellblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,747
Glühverlust: 17,66 % (Farbe: dunkelbraun).
- III. Türkis von Los Cerillos (Kegelberge) bei Santa Fé, im Gebiete des Grande River (Neu-Mexiko)
Farbe: grünblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,765
Glühverlust: 19,48 % (Farbe: dunkelbraun).
- IV. Türkis vom Berge Ali Mirsai bei Maaden (Persien)
Farbe: hellblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,738
Glühverlust: 20,25 % (Farbe: hellgraubraun).
- V. Türkis von Bodalla, Neu-Süd-Wales (Australien)
Farbe: grünblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,701
Glühverlust: 18,90 % (Farbe: hellgraubraun).
- VI. Türkis vom Megharatal, Sinai (Ägypten)
Farbe: blaßhellblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,711
Glühverlust: 20,54 % (Farbe: rötlichdunkelbraun).
- VII. Türkis von Taylors Rancho, Chowchilla (Kalifornien)
Farbe: himmelblau
Spez. Gew. d^{20° : 2,733
Glühverlust: 20,00 % (Farbe: hellgraubraun).

¹⁾ Hinsichtlich der Bestimmung der spezifischen Gewichte vgl. die Arbeit von H. Jung, Chemie der Erde 7, 77, 1932.

- VIII. Türkis von Jordansmühl (Schlesien)
Farbe: hellgrün mit Stich ins Graublaue
Spez. Gew. d^{20° : 2,743
Glühverlust: 17,96 % (Farbe: dunkelgraubraun).
- IX. Türkis von Meßbach i. Vgtl. (Sachsen)
Farbe: graugrün bis blaßgrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,796
Glühverlust: 18,12 % (Farbe: hellbraun).
- X. Türkis von Altmannsgrün bei Oelsnitz i. Vgtl. (Sachsen)
Farbe: blattgrün bis graugrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,744
Glühverlust: 18,18 % (Farbe: hellbraun).
- XI. Türkis von Altmannsgrün bei Oelsnitz i. Vgtl. (Sachsen), z. T. verwittert
Farbe: grau bis graugrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,687
Glühverlust: 20,86 % (Farbe: hellgraubraun).
- XII. Synthetischer Türkis von Juwelier K. H. Köhne, Jena
Farbe: hellblau
Spez. Gew. d^{20° : 3,173
Glühverlust: 11,94 % (Farbe: blaugrün).
- XIII. Synthetischer Türkis von Juwelier K. H. Köhne, Jena
Farbe: dunkelgrün
Spez. Gew. d^{20° : 3,165
Glühverlust: 12,20 % (Farbe: grasgrün).
- XIV. Synthetischer Türkis von I.G. Farbenindustrie A.G. Bitterfeld
Farbe: hellgrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,46.
- XV. Kristallisierter Türkis von Lynch Station (Virginia)¹⁾
Farbe: hellblaugrün
Spez. Gew. d^{20° : 2,815.
- XVI. Wavellit von Altmannsgrün bei Oelsnitz i. Vgtl. (Sachsen)
Farbe: gelblichgrün und braunschwarz
Spez. Gew. d^{20° : 2,416
Glühverlust: 27,94 % (Farbe: hellgraubraun).
- XVII. Chalkosiderit von der West Phönix Mine bei Wherl (Cornwall)
Farbe: dunkelgrün, z. T. hellgrün
Spez. Gew. d^{20° : 3,211
Glühverlust: 14,80 % (Farbe: graubraun).

Für die Röntgenuntersuchung wurde das Verfahren von Debye-Scherrer angewendet. Die technischen Angaben sind folgende: Kameradurchmesser 57,30 mm, Stäbchendicke 0,6 mm, Spannung 28 KV eff., Stromstärke 15 MA, Belichtungszeit 1 Std. 30 Min., Röntgenstrahlung Cu-K-Strahlung, Röntgenröhre Media-Materialuntersuchungsröhre von C. H. F. Müller, Hamburg, Apparatur von Rich. Seifert & Co., Hamburg.

¹⁾ Diese Türkisproben wurden mir von Herrn Dr. W. T. Schaller, Washington, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Wie aus der Abbildung 1 ersichtlich ist, zeigen alle Röntgenographischen Aufnahmen der Türkise zahlreiche Kristallinterferenzen, woraus hervorgeht, daß Türkise kristallin und nicht, wie früher angenommen wurde, amorph sind. Bereits F. Rinne¹⁾ hat bei einem Türkis von Silver City Kristallinterferenzen (sechs schwache Linien)

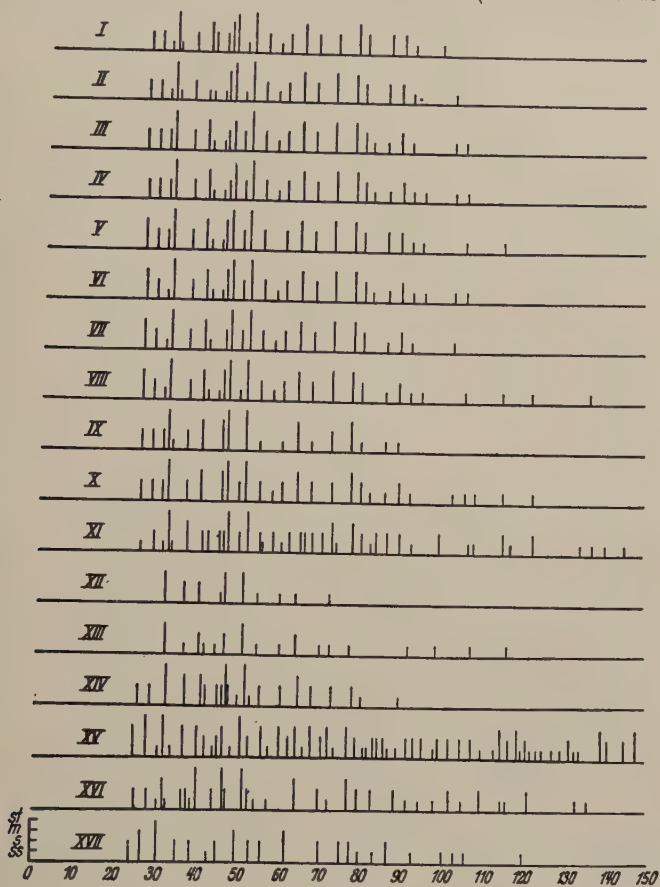


Abb. 1.

bekommen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden Aufnahmen von Türkisen gemacht, die von dem gleichen Fundorte stammen.

Es kam mir darauf an zu untersuchen, ob alle Türkise von den verschiedensten Fundorten gute Kristallinterferenzen geben und ferner festzustellen, ob sich Unterschiede in der Kristallstruktur zeigen, da die Zusammensetzung der Türkise oft recht schwankend ist. Zur besseren Übersicht wurde eine Umzeichnung angefertigt, in der die

¹⁾ F. Rinne, Z. f. Krist. 60, 67, 1924.

Ringdurchmesser der Interferenzlinien auf der Abszisse und die Intensitäten auf der Ordinate eingetragen wurden (Abb. 1).

Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß die Lage und die Intensität der Debye-Scherrer-Linien abhängig ist von der Kristallstruktur und von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Je größer der Ringdurchmesser der Linien ist, um so größer ist der Reflektionswinkel und um so kleiner der Netzebenenabstand, entsprechend der Gleichung: $n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$, $n = 1, 2, 3 \dots$, wobei λ die Wellenlänge, d den Netzebenenabstand und ϑ den Reflektionswinkel bedeuten.

Wie bereits erwähnt wurde, lassen Türkise von den verschiedensten Fundorten strukturell eine sehr gute Übereinstimmung in den Debye-Scherrer-Diagrammen erkennen. Vergleicht man die Ringdurchmesser der Türkise von Travoux bei Montrebras (Frankreich) und Los Cerillos bei Santa Fé (Neumexiko), so findet man eine vollkommene Übereinstimmung der Linien. Ferner scheinen diese Türkise auch mit dem Türkis von Bodalla (Neusüdwaes) übereinzustimmen. Auch die in Deutschland vorkommenden Türkise von Jordansmühl in Schlesien, Meßbach i. Vgtl. und Altmannsgrün bei Ölsnitz i. Vgtl. zeigen unter sich eine gute Übereinstimmung. Stellt man dagegen diese deutschen Vorkommen denen von Los Cerillos, Travoux und Bodalla gegenüber, so tritt hier wieder ein Unterschied der Linien auf. Die Ringdurchmesser der deutschen Türkise sind also merklich größer als die der erstgenannten. Eine weitere Vergrößerung der Ringdurchmesser gegenüber den bis jetzt genannten Türkisen (Tabelle: II, III, V, VIII, IX, X) zeigen die Türkise von Silver City, vom Berge Ali Mirsai bei Maaden, Taylors Ranche und Sinai. Der letztere zeigt von den bisher genannten natürlichen Türkisen die größten Ringdurchmesser. Vergleicht man sie dagegen mit den Durchmessern der Türkise von Travoux oder Los Cerillos, so ist wiederum ein deutlicher Unterschied bemerkbar. Interessant ist ein Vergleich mit einem z. T. in Verwitterung übergegangenen Türkis von Altmannsgrün i. Vgtl., welcher zahlreiche Röntgeninterferenzen aufweist. Es treten verschiedene Linien auf, die bei den anderen Diagrammen nicht zu finden sind und solche, welche nur bei XIII, XV und XVI auftreten. Diese Linien können von Verunreinigungen bzw. anderen Stoffen herrühren. Da die Linien zumeist schwach auftreten, können keine direkten Schlüsse gezogen werden. Auch zeigt ein Vergleich der Ringweiten des z. T. verwitterten Türkises mit denen von Travoux und Los Cerillos große Differenzen. Nach der oben genannten Erklärung würde von den in der Natur vorkommenden Türkisen der in teilweise Verwitterung übergegangene Türkis von Altmannsgrün i. Vgtl. und der Türkis von Lynch Station in Virginia den kleinsten Netzebenenabstand besitzen, während die Türkise

von Travoux, Los Cerillos und Bodalla den größten aufweisen würden. Von besonderem Interesse ist, daß der in kleinen triklinen Kriställchen vorkommende Türkis von Lynch Station in Virginia dieselben Interferenzlinien aufweist, wie die an anderen Orten gefundenen Türkise. Daher ist die Kristallstruktur dieselbe. Das Röntgendiagramm dieses Türkises zeigt neben den Türkislinien auch solche von Quarz, da es nicht in allen Fällen gelang, restlos den Türkis von Quarz zu trennen.

Von den drei synthetischen Türkisen (Tabelle: XII, XIII, XIV) zeigen die in der Tabelle unter XII und XIII angeführten eine gute Übereinstimmung, während ein Vergleich dieser beiden mit dem von der I.G. Farbenindustrie in Bitterfeld nach den Angaben von M. K. Hoffmann¹⁾ hergestellten synthetischen Türkis einen großen Unterschied der Ringdurchmesser aufweist. Vergleicht man z. B. den Türkis der I.G. Farbenindustrie mit den natürlichen Türkisen von Travoux bzw. Los Cerillos, so findet man einen großen Unterschied der Ringdurchmesser. Daraus geht hervor, daß dieser synthetische Türkis den kleinsten Netzebenenabstand aller untersuchten natürlichen und künstlich hergestellten Türkise hat. Die in der Tabelle unter XII und XIII angeführten künstlichen Türkise stimmen in den Diagrammen mit den natürlichen Türkisen von Travoux und Los Cerillos überein. Es läßt sich nun vermuten, daß bei der Herstellung dieser synthetischen Türkise neben anderen Stoffen auch feingepulverter natürlicher Türkis verwendet wurde, was auch schon M. K. Hoffmann (l. c.) aussprach.

Der Wavellit von Altmannsgrün weist merkwürdigerweise ein sehr ähnliches Diagramm auf wie Türkis, obwohl er rhombisch kristallisiert. Allerdings fehlen die Linien 7 und 8 des Wavellits bei allen Türkisen, während die Linien 14 und 17 nur bei dem künstlichen Türkis XIV, die Linie 26 bei dem synthetischen Türkis XIII und die Linien 26 und 32 bei dem Türkis XI auftreten. Bei den äußeren Linien läßt sich nicht mehr-genau sagen, womit sie verglichen werden können. Da nun niedersymmetrisch kristallisierende Stoffe im Röntgendiagramm sehr viele Linien aufweisen, ist es schwer, Rückschlüsse auf die Struktur der betreffenden Stoffe zu ziehen. Der Wavellit ist ebenfalls ein wasserhaltiges Al-Phosphat wie der Türkis. H. Jung (l. c.) hält es für denkbar, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei wasserhaltigen Eisenoxyden, die sich nach neueren Untersuchungen auf eine bzw. zwei kristallisierte Grundsubstanzen zurückführen lassen. Wieweit dies richtig ist, muß weiteren Untersuchungen überlassen werden.

¹⁾ M. K. Hoffmann, Zbl. f. Min. usw., Abt. 12, 429ff, 1927.

Interessant ist ferner die Gegenüberstellung der Türkisröntgendiagramme mit denen des Chalkosiderits. Letzteres Mineral ist analog dem Türkis zusammengesetzt. Doch ist an Stelle der Tonerde 3wertiges Eisen getreten, wodurch wir zu der Formel $\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kommen. Nach dem Röntgendiagramm¹⁾ ist sein Netzebenenabstand größer als der aller röntgenographisch aufgenommenen Türkise, da die Ringdurchmesser am kleinsten sind, wie die graphische Darstellung zeigt. Da sich alle Interferenzlinien mit denen der Türkise vergleichen lassen, ist anzunehmen, daß die Kristallstruktur dieselbe wie bei Türkis ist. Dazu kommt, daß bei beiden die Achsenverhältnisse und das Kristallsystem die gleichen sind. W. T. Schaller²⁾ nimmt daher eine völlige Isomorphie zwischen Türkis und Chalkosiderit an.

Der synthetische Türkis der I. G. Farbenindustrie A. G. Bitterfeld kann als reiner Türkis aufgefaßt werden, da keine Spur von Fe in ihm vorhanden ist. Er kann also gut zum Vergleich der übrigen Türkise und des Chalkosiderits herangezogen werden. Er hat den kleinsten Netzebenenabstand, der Chalkosiderit dagegen den größten. Alle Netzebenenabstände der hier untersuchten Türkise bewegen sich zwischen diesen beiden, was durch den größeren oder kleineren Fe-Gehalt erklärt werden kann.

Durch diese Untersuchungen kann angenommen werden, daß allen Türkisen eine kristalline Grundsubstanz eigen ist. P. Niggli³⁾ und W. T. Schaller (l. c.) nehmen an, daß diese Zusammensetzung der Formel $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Ergebnisse von W. T. Schaller, welcher makroskopisch meßbaren Türkis analysierte und die Untersuchungen von H. Jung (l. c.) sprechen für die Berechtigung der angenommenen Formel.

Ferner wurden von den Türkisen, nachdem sie gegläht worden waren, Röntgenaufnahmen gemacht. Wider Erwarten zeigten sich Interferenzen, die stark verbreitert und verwaschen waren, wodurch auf eine sehr kleine Teilchengröße geschlossen werden kann. Die Linien stimmen mit denen der betreffenden Türkise überein, allerdings fehlten alle schwachen Linien. Dadurch ist anzunehmen, daß das Türkisgitter trotz des Glühens sich erhalten hat. Um das Verhalten des Türkises beim Abbau des Wassers zu ergründen, würden sich Versuche mit dem Tensi-Eudiometer von G. F. Hüttig⁴⁾ lohnen, welches G. Calsow⁵⁾, H. Boege⁶⁾, und P. Schacht-

¹⁾ Die Röntgenaufnahmen wurden mit Fe- und Cu-Strahlung gemacht.

²⁾ W. T. Schaller, Ztschr. f. Krist., 50, 121ff., 1912.

³⁾ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl. II, S. 684.

⁴⁾ G. F. Hüttig, Z. f. anorgan. Chemie 114, 161—173, 1920.

⁵⁾ G. Calsow, Chemie der Erde 2, 415, 1926.

⁶⁾ H. Boege, Chemie der Erde 3, 141, 1928.

schabel¹⁾ bei Abbauversuchen an Tonen und Kaolinen mit Erfolg benutzten.

Zusammenfassung: 1. Alle untersuchten Türkise (auch das synthetische Material) ergaben linienreiche Debye-Scherrer-Diagramme, die unter sich gleich sind. Geringfügige Unterschiede sind durch Schwankungen im Chemismus bedingt.

2. Das Diagramm von Wavellit ist dem von Türkis sehr ähnlich.

3. Allem Anschein nach besteht eine isomorphe Reihe zwischen Türkis und Chalkosiderit, da sich alle Interferenzen des letzteren mit denen von Türkis vergleichen lassen.

4. Durch Glühen bei der Temperatur der Bunsenflamme wird das Gitter nicht zerstört. Es tritt nur eine Verbreiterung der Interferenzen ein (kleinere Korngröße gegenüber dem ungeglühten Material).

¹⁾ P. Schachtschabel, Chemie der Erde 4, 395, 1930.

Mineralogisches Institut der Universität Freiburg i. B.,
im Januar 1935.

Zur röntgenographischen Untersuchung an Türkis und anderen Phosphaten.

Von Hermann Jung, Jena.

Im 7. Bande (S. 77—94) dieser Zeitschrift ist über neuere Untersuchungen an Türkis berichtet worden. Damals ist auch die Vermutung ausgesprochen worden, daß nicht nur allen Türkisen, sondern auch ähnlich zusammengesetzten wasserhaltigen Aluminium-Phosphaten eine gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Kristallstruktur zukomme.

Die vorstehende Arbeit von F. K. Mayer zeigt nun die Übereinstimmung sämtlicher untersuchten Türkise hinsichtlich ihrer Debye-Scherrer-Diagramme. Eine geringe Verschiebung entsprechender Linien wird durch Eintausch von Al^{3+} durch Fe^{3+} erklärt. Diese Angabe muß aber noch durch andere Untersuchungen erhärtet werden, denn erstens können sich auch Fe^{2+} und Cu^{2+} gegenseitig ersetzen, und zweitens kann auch der wechselnde Wassergehalt der Türkisproben die Gitterabstände beeinflussen. Wohl sind von jeder Probe Glühverlustbestimmungen gemacht worden, jedoch ist dabei die Oxydation des zweiwertigen Eisens außer Betracht gelassen worden.

Überraschend ist die Feststellung, daß nach dem Glühen der Türkise das Gitter erhalten bleibt. Das Wasser ist also am Aufbau des Gitters nicht wesentlich beteiligt. Für die Struktur kommen infolgedessen nur die Bestandteile CuO , $3\text{Al}_2\text{O}_3$ und $2\text{P}_2\text{O}_5$ in Betracht. Dafür kann man auch die zusammengezogene Formel $\text{CuAl}_6\text{P}_4\text{O}_{20}$ schreiben.

Machatschki¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß das Aluminium-Phosphat AlPO_4 wahrscheinlich zum Strukturtypus des Quarzes (Gerüstgitter), Si_2O_4 , gehört. Die Kationen Al und P befinden sich also im Tetraederverband. Ebenso wie im Tetraederverband das Verhältnis Al: Si wechseln kann, ist auch hier ein wechselndes Ver-

¹⁾ F. Machatschki, Kristallchemie der Silikate. Geol. Fören. Förhandl. 54, H. 4, S. 447—470, 1932.

hältnis von Al:P denkbar. Unter diesen Voraussetzungen könnte man für Türkis die folgende Formel schreiben:



Es fragt sich nun, ob diese Formulierung den sonstigen Eigenschaften der Türkise entspricht.

1. Wenn das Wasser im Türkis nur locker gebunden ist, kann man eine zeolithische Wasserabgabe bei diesem Mineral erwarten. Dies trifft aber nicht zu¹⁾.

2. Während die Zeolithe im Infrarot die typischen Absorptionsstreifen des Wassers aufweisen, ist dies beim Türkis nicht der Fall. Es treten vielmehr solche auf, die auf Hydroxylgruppen schließen lassen.

3. Wenn der Tetraederverband der Hauptträger der Türkisstruktur wäre, könnte eine Übereinstimmung oder zum mindesten eine große Ähnlichkeit in den Röntgendiagrammen von Türkis und AlPO_4 vorhanden sein.

Um diese Frage zu beantworten, wurde AlPO_4 künstlich hergestellt und von dem Pulver ein Röntgendiagramm aufgenommen²⁾. Schon die oberflächliche Betrachtung ergab, daß eine Übereinstimmung mit dem Diagramm von Türkis nicht in Betracht kommt. Die Ausmessung des Films bestätigte dies.

Dreierlei Tatsachen sprechen also gegen die Annahme, daß der Tetraederverband $(\text{Al}, \text{P})\text{O}_4$ für die Struktur von Türkis grundlegend ist.

Im Zusammenhang damit wurde von dem Eisenphosphat FePO_4 eine Aufnahme hergestellt und mit der von AlPO_4 verglichen. Es ergab sich keine Übereinstimmung, was ja auch leicht zu verstehen ist, da nach den bisherigen Erfahrungen das Eisen nur in ganz geringen Mengen in den Tetraederverband eintreten kann.

Nach Mayers Angaben zeigen die Diagramme von Türkis und Wavellit befriedigende Übereinstimmung. Bei kritischer Betrachtung kann man dem nicht ohne weiteres beipflichten, da unverkennbare Unterschiede in den Linienlagen vorhanden sind. Eine Übereinstimmung ist auch nicht zu erwarten, wenn man die Werte für spezifisches Gewicht und mittlere Lichtbrechung gegenüberstellt.

	Türkis	Wavellit
Spezifisches Gewicht	2,84	2,33
Mittlere Lichtbrechung	1,62	1,53

¹⁾ H. Jung, Chemie der Erde, 7, S. 87, 1932.

²⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Machatschki haben seine Untersuchungen inzwischen ergeben, daß AlPO_4 tatsächlich Quarzstruktur besitzt.

F. Brandt¹⁾ hat ein neues Tonerde-Eisen-Phosphat (Harbortit) beschrieben und von diesem auch ein Debye-Scherrer-Diagramm hergestellt. Brandt hebt hervor, daß in den Linienlagen deutliche Unterschiede gegenüber Wavellit vorhanden sind. In den chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmt das neue Phosphat weitgehend mit Türkis überein. Die weitere Auswertung der Diagramme welche damals in Aussicht gestellt wurde, ist jedoch inzwischen nicht erfolgt (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Brandt).

Von A. Jahn²⁾ wurde ein neues Mineral, Alumo-Chalkosiderit, beschrieben, das ein langgesuchtes Glied der Mischkristallreihe Türkis-Chalkosiderit darstellt, sofern sich die mitgeteilte Analyse auf reines Material bezieht. Auf dem Debye-Scherrer-Diagramm müßten sich dann die entsprechenden Linien zwischen denen von Türkis und Chalkosiderit einordnen lassen. Im Leipziger Mineralogischen Institut sind vor einiger Zeit Röntgenaufnahmen hergestellt worden, jedoch ist über die Ergebnisse der Auswertung noch nichts bekannt geworden.

Nähere Angaben über die Kristallstruktur der erwähnten Mineralien liegen bisher nicht vor. Da von verschiedenen Seiten entsprechende Untersuchungen in Angriff genommen worden sind, dürften bald neue Erkenntnisse zu erwarten sein.

¹⁾ F. Brandt, *Chemie der Erde*, 7, S. 383—425, 1932.

²⁾ A. Jahn und E. Gruner, *Mitteilungen der Vogtl. Gesellschaft für Naturf.* 8, 1933.

Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes.*)

Von Ph. Schmitt, Würzburg.

Mit 33 Abbildungen im Text und Tafel III—IV.

Stratigraphische Vorbemerkung. I. Primärescheinungen. 1. Schrägschichtung, Kreuzschichtung und Strömungsrinnen. 2. Bankteilung. 3. Gleitfaltung. 4. Rippelmarken. 5. Konglomerate. 6. Strömungsanzeichen. 7. Strömungsrichtungen. II. Diagenese. 1. Setzung des Sedimentes. 2. Lösungsrippeln. 3. Sigmoidalklüftung. Zusammenfassung von I und II. III. Gesteinstypen. A. Chemismus der einzelnen Gesteinstypen. B. Beziehung zwischen Genesis und Chemismus. Zusammenfassung.

Der Zweck der Untersuchungen war, einen Beitrag zur Entstehungsgeschichte der Wellenkalkgesteine zu geben auf Grund von Methoden, die bisher nur wenig Anwendung gefunden haben.

Das Arbeitsgebiet erstreckte sich von der Homburg a. d. Wern im Norden bis an die Tauber im Süden. Verschiedene Exkursionen in die Vorrhön und in das Bauland gaben Gelegenheit, die „Meininger und Mosbacher“ Fazies Vollraths (1924) kennen zu lernen.

Stratigraphische Vorbemerkung.

A. Einteilung des Wellenkalkes.

Die Einteilung habe ich von der „Geologischen Landesuntersuchung des Bayerischen Oberbergamtes“ übernommen. M. Schuster (1928, S. 35/36) läßt den unteren Wellenkalk mit dem Grenzgelbkalk beginnen und unter der Hauptkonglomeratbank = Ecki Oolithbank endigen. Der mittlere Wellenkalk umfaßt die Schichten von der Konglomeratbank *a* bis zum Liegenden der unteren Terebratelbank. Die obere Abteilung wird von den Schichten zwischen der Terebratelbank τ_1 und dem mittleren Muschelkalk = Anhydrit gebildet.

Schwierig ist die Abgrenzung gegen den Anhydrit. Die Orbicularismergel sind dem äußeren Habitus nach dem Wellenkalk zuzuzählen. Dafür spricht die Farbe der Kalkmergel, die die gleiche ist wie die der zwischen dem Schaumkalk liegenden Schichten. Ferner zeigen sie dieselben Schichtflächenerscheinungen. Daß trotzdem gewisse Unterschiede während der Bildung vorlagen, beweist der Chemismus. Analysenproben, die 1 m über der obersten Schaumkalkbank entnommen wurden, ergaben einen beträchtlich höheren Gehalt an Mg als die tieferen Kalkmergel. Weiterhin läßt sich anführen, daß der Übergang zu den

*) Erschienen als Dissertation der Philosophischen Fakultät der bayerischen Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg.

„dolomitischen“ Gesteinen des Anhydrits ganz allmählich stattfindet. Ich habe deshalb den Wellenkalk mit der obersten Schaumkalkbank endigen lassen. Das ist um so leichter zu verantworten, da beim Kartieren die genaue Grenze zum Anhydrit nicht oder nur in wenigen Fällen sicher festzustellen ist.

Genser (1929, S. 27) zieht ebenfalls die Orbicularismergel zum mittleren Muschelkalk. Auf Grund genauer Profilvergleiche muß ich jedoch die Grenze auf die oberste Schaumkalkbank verlegen und nicht schlechthin auf die zweite. Hat es sich doch gezeigt, daß die dritte Schaumkalkbank in vielen Fällen mit der zweiten zusammenhängt (vgl. S. 331). Gewiß gibt es in den höheren Zonen der Orbicularismergel noch weitere Oolithe bzw. Pseudoolithe führende Bänke. Diese stehen aber nicht mit der zweiten Schaumkalkbank in Beziehung und sind in ihrem sonstigen Habitus von dieser verschieden. M. Schuster (1928, S. 34) hat sich in ähnlicher Weise geäußert.

In der vorliegenden Arbeit sind die Orbicularismergel bis zur ersten Dolomitbank des unteren Anhydrits in die Betrachtung einbezogen worden, da sie die gleichen Schichterscheinungen aufweisen wie die Kalkmergel des Wellenkalkes und am besten den Übergang zu den anders gearteten Gesteinen des mittleren Muschelkalkes erkennen lassen.

B. Leithorizonte und Zwischenschichten.

Als Leithorizonte fasse ich alle Bänke auf, die leicht und einwandfrei auf große horizontale Erstreckungen hin festgestellt werden können. Es sind dies folgende Bänke:

1. Der Grenzgelbkalk, der in zwei Abteilungen zerfällt.
 - a) Das Liegende bilden Ockermergel mit einer Durchschnittsmächtigkeit von ca. 20 cm. (Über die Bezeichnung der einzelnen Gesteine siehe das Kapitel: Gesteinstypen, S. 355.)
 - b) Darüber folgt der Grenzgelbkalk im engeren Sinn, der durchschnittlich 60—70 cm mächtig ist.
2. 20—40 cm über dem Grenzgelbkalk tritt im nördlichen und nordwestlichen Teil meines Arbeitsgebietes eine 28 cm starke Konglomeratbank auf. Teils ist sie kristallin, teils besteht sie aus dicht grauem Kalk mit Blaukalkgeröllen. Nur äußerst selten kommen ockerig verwitternde Gerölle vor.
3. 1—1,5 m über der Konglomeratbank trifft man auf eine zweite Konglomeratbank von 12—15 cm. Sie ähnelt in ihrem Habitus der Bank 2, nur kommen keine ockerigen Gerölle vor. Diese Bank läßt sich auf eine Entfernung von ca. 40 km bis zum Hirschberg bei Böttigheim verfolgen.
4. Im Abstand von ca. 10,5—11,3 m über dem Grenzgelbkalk schaltet sich ein weiterer Horizont ein. Es handelt sich hier nicht um eine einheitliche und absolut durchgehende Bank, sondern vielmehr um eine bis drei linsenförmige Einschaltungen. Gekennzeichnet sind diese Bänkchen durch zahlreiche Enkrinitenstielglieder und Bruchschill. Selten tritt Blaukalk an die Stelle des Schills. Mitunter führen sie reichlich Glaukonit.
5. Den gleichen Habitus trägt eine 14,8—15,8 m über der Wellenkalkgrenze liegende Bank. Auch sie stellt keine ununterbrochene Leitbank dar. Ihre Mächtigkeit beträgt 7—12 cm. Eine Vertretung durch Blaukalk wurde nicht beobachtet.

Die Bänke 4 und 5 sind identisch mit den Crinoidengeschiebebänken von O. Reis (1914, S. 13).

6. Die wichtigste Leitbank des unteren Wellenkalkes neben dem Grenzgelbkalk stellt die Konglomeratbank *a* dar. Im nördlichen Gebiet beträgt der Ab-

stand bis zum Röt 30—33 m. Nach Süden wird das dazwischenliegende Schichtpaket immer geringer und die Konglomeratbank α liegt bei Hochhausen a. T. schließlich dem Grenzgelbkalk auf und keilt aus. Die Mächtigkeit der Bank schwankt zwischen 16 und 22 cm. Die Gerölle bestehen meist aus Blaukalk, selten aus Kalkmergel und sind bis faustgroß. Das Einbettungssediment ist entweder kristalliner Kalk oder Blaukalk. Nicht immer aber trägt sie den gleichen Habitus. Auf weite Entfernung ist sie eine reine kristalline Bank mit mehr oder weniger Bruchschill. Aber auch reiner Blaukalk kann an die Stelle treten. Diese Bank ist identisch mit der thüringischen Oolithbank α . Ihre Identität hat Henkel (1902, S. 86) und Vollrath (1924, S. 147) nachgewiesen. Vollrath stützt sich dabei auf die von Reis aufgenommenen Profile (1914, S. 14; 1926, S. 8; 1915, S. 23 und 1917, S. 14). M. Schuster schreibt in der Erläuterung zu Blatt Hammelburg Nord (S. 20): „Etwa 10 m tiefer als die genannte Oolithbank ist in den Schichten ein in Franken sehr konstantes Bänkchen mit Steinkernen von *Entalis torquata* Schloth. sp. und mit *Turitella*-artigen kleineren Schnecken eingelagert. Diese sog. Dentalienbank wurde in Bruchstücken zwar öfters, anstehend aber nicht gefunden.“ Auf der geologischen Karte Würzburg West 1:100'000 ist die Konglomeratbank α als Hauptkonglomeratbank ϵ und in Klammern als Oolithbank α bezeichnet. Ob diese Bank tatsächlich identisch ist mit der von Sandberger angeführten Dentalienbank, erscheint mir entgegen der Ansicht Vollraths sehr fraglich.

7. Der mittlere Wellenkalk beginnt mit der Konglomeratbank β , die ca. 10 m über α liegt. Bemerkenswert ist, daß auch sie nicht eine absolut durchgehende Leitbank darstellt. Im Habitus gleicht sie der Konglomeratbank α , nur ist die Ausbildung verschiedenartiger. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 0 und 97 cm und beträgt im Durchschnitt 30—35 cm. Das Liegende der Bank ist fast ausnahmslos dichter Blaukalk.
8. Ungefähr 10,5—11,8 m über der Konglomeratbank β befindet sich ein Leithorizont, der nur im nördlichen und nordwestlichen Teil meines Gebietes Geltung hat. Der Habitus der Bank wechselt zwischen kristallinem und spätigem Blaukalk. In der Art des Auftretens gleicht sie den Horizonten 4 und 5.
9. Die gleiche Unbeständigkeit im Aushalten weist der letzte, ca. 12 cm mächtige und 15—16 m über β liegende Leithorizont auf. Im Gegensatz zu Bank 8 besteht diese Bank fast nur aus spätigem Blaukalk. Ich konnte sie im ganzen Untersuchungsgebiet feststellen.
10. Der obere Wellenkalk beginnt mit der Terebratelbank τ_1 . Der Abstand beträgt 60 m im Norden und 30 m im Süden bis zum Grenzgelbkalk. Die Mächtigkeit der Bank ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen (35—175 cm). Meistens ist sie als kristalline Schillbank ausgebildet. Im Norden führt sie noch selten Ooide bzw. Pseudooide. Übergänge zu Blaukalken wurden selten beobachtet. Nach Süden nimmt die Bank an Mächtigkeit immer mehr ab und keilt wahrscheinlich südwestlich der Tauber aus. Die Bank ist relativ reich an Fossilien der verschiedensten Arten. Glaukonit trifft man häufig an.
11. Im Abstand von 1,75—4 m über der Terebratelbank τ_1 stellt sich die obere Terebratelbank τ_2 ein. Die Mächtigkeit ist ungleich geringer und schwankt zwischen 17 und 42 cm. Die Bank besteht aus Blaukalk, selten aus kristallinem Schillkalk. Ooide und Glaukonit fehlen, dagegen treten in Nestern an verschiedenen Stellen Cölestinkristalle und -hohlräume auf. Am Hirschberg bei Böttigheim ist die Bank noch festzustellen, dagegen fehlt sie am Sparren-

- graben am gleichen Ort. Sie keilt nach Westen auf einer Linie zwischen Neubrunn und Böttigheim aus.
12. In einem Abstand von ca. 17 m über der Terebratelenbank τ_1 stellt sich im ganzen Gebiet die Enkriniten- oder Spiriferinenbank s ein. Die Mächtigkeit dieses wichtigen Leitbänkchens beträgt durchschnittlich 8 cm, doch ist auch sie einem beträchtlichen Wechsel unterworfen. Am Hang bei Gambach ist die Bank oft geteilt; die Zwischenlagen werden von Blaukalk gebildet. Die Mächtigkeit (ohne Zwischenschaltungen) schwankt zwischen 3 und 15 cm. Sie stellt im ganzen Gebiet eine kristalline Schillbank dar, ganz selten treten Blaukalke an die Stelle. In den meisten Fällen besitzt sie konglomeratischen Habitus und ist vermengt mit Bruchschill. Im Norden konnten selten Ooide beobachtet werden.
 13. Den letzten Abschnitt bildet die Region der Schaumkalkbänke, die in einer Höhe von 7,2—11,5 m über der Spiriferinenbank beginnt. Die untere Schaumkalkbank erreicht Mächtigkeiten von 55 und 130 cm. Der Habitus dieser Bank ist nicht einheitlich. Es wechseln Lagen von Blaukalkkonglomeraten mit Bruchschill und Oolithen.
 14. In Abständen von 2 bis ungefähr 7 m folgt die zweite Schaumkalkbank. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 30—215 cm. Der Habitus ist derselbe wie der der unteren Schaumkalkbank, jedoch treten Blaukalkeinschaltungen mehr zurück und die Ooide beginnen schon gleichmäßig verteilt über der Sohlfläche.
 15. Nicht selten bildet eine dritte, bis 3 m höher liegende Schaumkalkbank den Abschluß des Wellenkalkes. Die Dicke der Bank kann maximal 120 cm erreichen. Ihr Habitus ist vielseitig. Man kann sie als eine oolithische Schillbank antreffen. Nicht selten kommen reine Blaukalke vor, meist jedoch mit Zonen von Schill und Ooiden durchzogen. An manchen Stellen treten auch Gesteine vom Typus der Bastarde, d. s. Mg-reiche Gesteine und Dolomite, auf. Im nordöstlichen Arbeitsgebiet wird die Bank z. T. durch Stromatolithen ersetzt.

Die Zwischenlagen, der eigentliche Wellenkalk, bestehen aus einem bunten Wechsel von Kalkmergeln, Wulst-, Flaser- und Blaukalken. Dies gilt sowohl für die vertikale wie auch für die horizontale Verbreitung. Im mittleren und oberen Wellenkalk kommt (meist in Nestern) Cölestin oft vor. Glaukonit ist selten und meist in den Grenzsichten vertreten. Vor allem sind die an die Orbicularismergel erinnernden plattenförmigen Einschaltungen im mittleren Wellenkalk des Zementbruches Wetterau bei Lengfurt a. M. zu erwähnen. Im untersten und oberen Wellenkalk schalten sich häufig linsenförmige kristalline Kalke und Bruchschillkalke ein.

In meinem Gebiete wurden schon vielfach Profile aufgenommen und beschrieben. Ich verweise auf folgende Arbeiten: Fridolin Sandberger: 1864, S. 205; 1867, S. 135; 1893, S. 3. — J. Beckenkamp: 1907, S. 6. — A. Klughardt: 1915, S. 42—76. — O. M. Reis: 1902; 1909; 1928. — M. Schuster: 1928. — Henkel: 1902; 1904; 1907. — Vollrath; 1924.

C. Allgemeine Charakteristik.

Bezeichnend sind für den Wellenkalk meines Arbeitsgebietes für fast alle Leitbänke die meist beträchtlichen Schwankungen in der Mächtigkeit, selbst auf relativ kurze Strecken von einigen 10 Metern. Aber nicht nur diese Erscheinung fällt auf, sondern der im gleichen

Maße eintretende Habituswechsel. Am wenigsten ist der Grenzgelbkalk davon betroffen. Vorzugsweise unterliegen ihm die Konglomerat-, Schill- und Blaukalkbänke. Ganz allgemein gilt, daß die Konglomeratbänke durch Blaukalk vertreten sein können. In nur 2 Fällen ist mir der Übergang der Konglomeratkalke in Bruchschill bekannt. Am meisten vertreten sich Schill- und Blaukalke. Je tiefer die Bänke im Profil liegen, desto seltener tritt ein Wechsel der Schill- bzw. Konglomeratkalke in Blaukalk ein.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist die Einlagerung von Mergel bzw. Blaukalk bei kristallinen Bänken. Es gilt dies insbesondere für die Bänke 4 und 5, die Spiriferinen und Schaumkalkbank σ_2 . Im Gebiet südlich von Neubrunn stellte ich keine Bankteilung mehr fest (s. S. 331).

Von den Mineralien ist die Führung von Glaukonit in den meisten Leitbänken erwähnenswert. Cölestin ist seltener und kommt fast nur in den Blau- und Wulstkalken vor. Ein Zusammentreffen beider Mineralien konnte nicht beobachtet werden.

I. Primärererscheinungen.

1. Schrägschichtung und Strömungsrinnen.

a) Schrägschichtung kommt im ganzen Wellenkalk bei fast allen Gesteinstypen vor. Sie kann oft auf große Entfernungen hin verfolgt werden. Ebenso wurde Kreuzschichtung beobachtet, die meist auf die kristallinen Schillbänke beschränkt ist.

β) Die Schrägschichtung ist ihrer Entstehung nach den Strömungsrinnen zuzuzählen. Über den Bau einer Strömungsrinne orientiert die beigegebene Skizze (Abb. 1).

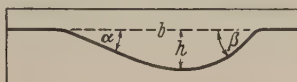


Abb. 1. Rinne (schematisiert).

Gemessen wurden die Böschungswinkel α und β . Die Richtung der Achse der Rinne wurde durch die Senkrechte auf den steilsten Böschungswinkel festgestellt. Schwierigkeiten bereitete das Messen des Einfallwinkels der Achse. Außerdem wurde die Höhe und Breite der Rinne, soweit dies möglich war, gemessen.

v. Freyberg (1922, S. 266; 1932, S. 7) schreibt, „daß nirgends eine Gegenböschung, also eine Rinne beobachtet wurde“. Ich habe in meinem Arbeitsgebiet die Rinnen auf große Entfernungen hin verfolgen können, und konnte bei vielen die Gegenböschung feststellen. Ebenso ist mir die Erklärung von E. Hildebrand (1928, S. 50) nicht stichhaltig, wenn er die in Abb. 1 dargestellte Rinne durch eine Aufschüttung von sog. Schillrücken erklärt. In gleicher Weise lehnt v. Freyberg (1932, S. 27) diese Anschauung ab. Über das Vorkommen von schillrückenähnlichen Erscheinungen s. S. 355ff.

Abb. 2 a.

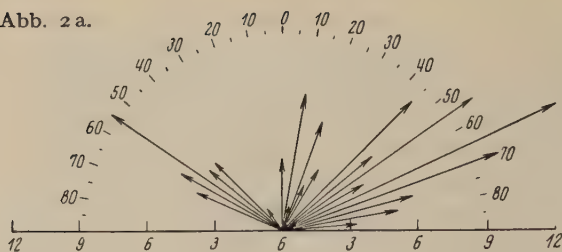


Abb. 2 b.

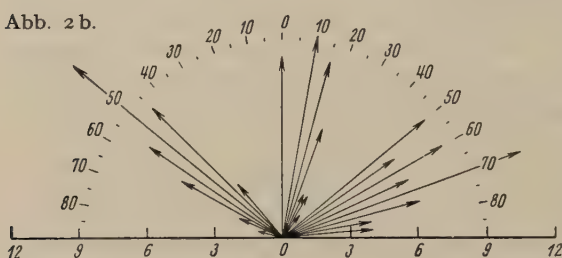


Abb. 2 c.

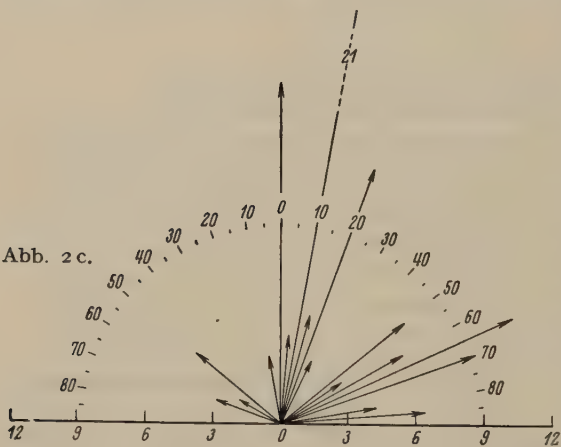


Abb. 2 d.

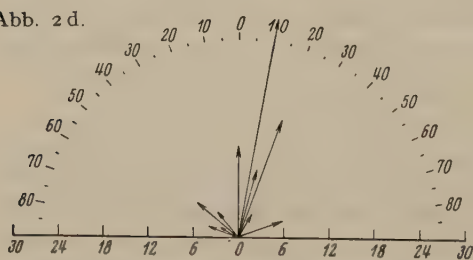


Abb. 2 a—d. Streichrichtungen der Rinnenachsen (korrigierte Werte) in den einzelnen Abteilungen des Wellenkalkes. a = Schichten zwischen Konglomeratbank β und τ_1 , b = zwischen τ_1 und s, c = zwischen s und σ_3 , d = zwischen σ_3 und dem mittleren Muschelkalk.

Die Diagramme (Abb. 2 a—d) stellen die Richtungen der Rinnenachsen in den einzelnen Abteilungen des Wellenkalkes dar. Die Längenmaße bezeichnen die Anzahl der in einer Richtung ermittelten Werte. Allgemein ergibt sich aus den Abb. 2 a—d, daß drei Achsenrichtungen, nämlich N 50°—60° W, N 10° E und N 60°—70° E in der Hauptsache vertreten sind. Im unteren und mittleren Wellenkalk überwiegen die Anzahl der NE—SW-Werte. In den Schichtkomplexen τ_1 —s sind ungefähr alle drei Richtungen gleich vertreten. Dagegen tritt in der Gesteinsfolge zwischen s und σ die N—10°—E-Richtung herrschend hervor, die auch in der Zone der Orbicularismergel bei weitem überwiegt.

Die Abb. 3 zeigt, daß die Böschungen am häufigsten mit 15°—22° und 3°—6° geneigt sind.

Für die Sedimentationsverhältnisse ist die Tatsache der zeitlichen Verschiedenheit von Strömungsrinnen im gleichen

Horizont wichtig. Die beigegebenen Abb. 4, 5 und 6 geben drei Erscheinungen wieder, wie sie im Zementbruch bei Karlstadt und am Stettener Berg beobachtet wurden.

In Abb. 4 sind zwei Strömungsrinnen dargestellt, wie sie im Bruch bei Karlstadt unterhalb der Spiriferinenbank anzutreffen sind. In zeit-

licher Reihenfolge haben wir zuerst ein horizontal abgelagertes Sediment. In dieses hatte eine Strömung die Rinne 1 gegraben. Diese Rinne wurde konkordant zu den

Böschungen der Rinne ausgefüllt. Nach der Ausfüllung der Rinne 1 kann die Sedimentation angehalten haben, so daß sich über der Rinne weiterhin Sediment abgelagerte. In der Folgezeit wurde das Sediment abgetragen und die Rinne 2 gearbeitet. Dadurch erscheinen die Schichten an den Böschungen diskordant abgeschnitten. Weitere Sedimentation kann nach der Auffüllung der Rinne 2 nur bei ständiger Wasserbedeckung erfolgt sein. Es ist aber auch der andere Fall möglich, daß ein Sedimentabsatz nur bis zur höchsten Höhe der Rinnenausfüllung bzw. der Schrägschichtung statt hatte. Diese

Höhe lag nur wenige Meter unter dem jeweiligen Wasserspiegel des Wellenkalkmeeres. Bei der folgenden Ausfüllung der Rinne 2 lagerte sich das Sediment diskordant über die Sedimente an den Böschungen der Rinne 1 ab und füllte konkordant die Rinne 2 aus. Jüngere Sedimente wurden konkordant über diese Sedimente abgelagert und bilden in der Abb. 4 das Hangendsediment.

Die Abb. 5 stellt einen Ausschnitt der Verhältnisse im N des Stettener Berges dar. Im Liegenden treten Kalkmergel auf. Über diese lagert sich konkordant Plattenkalk, der nach S auskeilt. Dar-

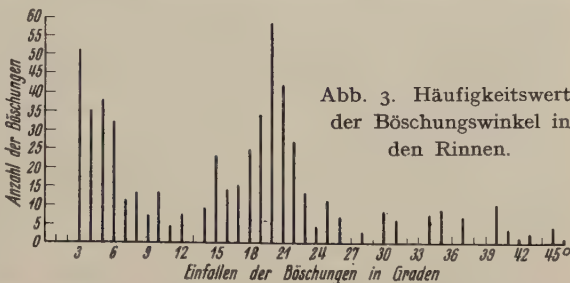


Abb. 3. Häufigkeitswerte der Böschungswinkel in den Rinnen.

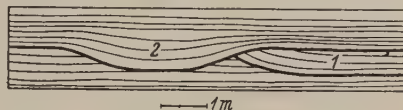


Abb. 4. Überschnidung von 2 Rinnen im gleichen Horizont.

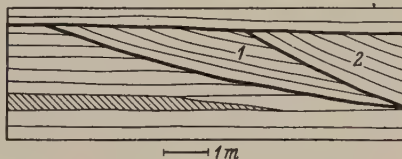


Abb. 5. Überschnidung von 2 Rinnen.

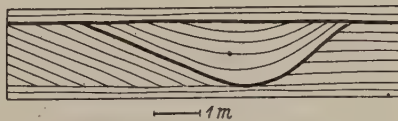


Abb. 6. Rinne und Schrägschichtung.

über folgen horizontal gelagerte Kalkmergel. In dieses Sediment wurde zuerst die Rinne 1 eingeschnitten. Bei der folgenden Sedimentation wurde das Material konkordant dieser Rinne eingelagert. Diese Rinne 1 wurde z. T. ausgeräumt und es entstand so auf diese Weise die Rinne 2. Es folgte abermals Sedimentation, die die Rinne 2 konkordant mit Material erfüllte. Die folgenden Sedimente lagerten sich horizontal über beide Rinnen ab.

Abb. 6 zeigt Schrägschichtung mit Rinne, wie sie rezent aus dem Wattengebiet der Nordsee bekannt ist. Das Schichtpaket mit Schrägschichtung hat, soweit es sich verfolgen läßt, die gleiche Höhe wie die Rinne. Es kann sich hier nur um eine in der Bildung ähnliche Erscheinung handeln wie die Priele. Man vergleiche hierzu die Beobachtungen von F. Trusheim (1929).

B. v. Freyberg (1922, S. 266) schreibt: „daß die ausfüllenden Schichten nie über den Rand der Böschungen hinweggreifen, . . .“ Ich konnte in meinem Arbeitsgebiet in vielen Fällen das Übergreifen der Sedimente über die Ränder der Rinnen feststellen. Abb. 5 und 6 zeigen, daß die Ausfüllungen der Rinnen einer früheren Sedimentationsperiode angehören als die überlagernden Sedimente. Es kann oft, besonders bei engen Rinnen, beobachtet werden, daß das Gestein der Rinnenfüllung einen anderen Habitus als der umgebende Kalk besitzt. So konnten besonders häufig als Rinnenfüllung Schill und Konglomerate beobachtet werden. Aber selbst innerhalb der Rinnen kann stoffliche Verschiedenheit auftreten.

Die Bildungsbedingungen der Schrägschichtung und Strömungsrinnen.

a) Aus der Standfestigkeit der Gesteine läßt sich der Schluß ziehen, daß das Sediment bei der Neubildung rasch erhärtete. Das geht aus den Winkeln der Böschungen hervor. Maximal wurde bei tonigen Kalken 46° gemessen, während bei den Kalkmergeln nur 32° erreicht wurden. Diese Werte sind um einen mehr oder weniger hohen Betrag zu gering, da ein gewisser Betrag für die Setzung in Betracht gezogen werden muß. Dieser Betrag kann unter Umständen $\frac{1}{3}$ des Sedimentes ausmachen (vgl. Setzung S. 337). Es ist aber andererseits notwendig, daß das Sediment, um überhaupt ein Einschneiden zuzulassen, schon eine erhebliche Härte und Widerstandsfähigkeit besessen haben muß. Wäre das Sediment noch sehr plastisch gewesen, so wäre ein Nachrutschen entstanden, das ein ganz anderes Bild erzeugt haben würde. Die durch die Rinne abgeschnittenen Schichten hätten Verbiegungen und Schleppungen erleiden müssen, die heute am verfestigten Gestein aber fehlen. Dagegen läßt sich in einer Rinne bei Karlstadt zeigen, daß Abbröckelung und Verfrachtung älteren Sedi-

menten stattfand. Die Abb. 7 gibt schematisch den Befund wieder. Die Linsen zeigen deutlich ihre Verschiedenheit vom abgelagerten Sediment der Rinne dadurch, daß ihre Schichtung in einer anderen Streichrichtung verläuft als im umgebenden Gestein (die Verschiedenheit des Streichens beträgt in der Natur 9^0 bzw. 12^0). Auch sind gerade in den Rinnen häufig Rutschungen des abgelagerten jüngeren Sedimentes festzustellen. Abb. 8 gibt hiervon ein Bild. Die Gleitfalten 1 und 2 sind zwei an den Flanken gleichzeitig abgerutschte Sedimentlagen. Gleitfalte 3 ist nur an der steileren E-Flanke abgerutscht und hat sich mit dem Sediment verfalzt. Böschungswinkel 42^0 bzw. 38^0 , Material: „schwachtoniger Kalk“.

b) Die Rinnenachsen und der Verlauf der Schrägschichtung haben in ihrer Mehrzahl konstante Richtungen: N 50^0 W, N 10^0 E, N 60^0 E. Die Streuung ist im allgemeinen nicht sehr groß (vgl. Abb. 2a—d). Die Erklärung wird später im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen im Wellenkalk gegeben werden.

c) Eine zweite Tatsache ist, daß im gleichen Horizont Rinnen verschiedener zeitlicher Entstehung vorhanden sind. Die Richtung der Achsen kann dabei um 10^0 schwanken. Im Steinbruch des Zementwerkes „Wetterau“ bei Lengfurt ist die größte gemessene Differenz annähernd 60^0 . Es befindet sich $\frac{1}{2}$ m über der β -Bank des Bruches eine N—S streichende Rinne. Im S des Bruches, ca. 20 m vom Bruchrand entfernt, verläuft eine N 55^0 E streichende Rinne im gleichen Horizont.

d) Die Rinnenachsen fallen (unter Korrektur des allgemeinen Schichtfallens) mit weniger als 5^0 ein. Nur drei Messungen übersteigen den Wert. Da aber diese Messungen sehr schwierig sind, Winkel unter 5^0 innerhalb der Fehlergrenze fallen, so möchte ich aus den gefundenen Werten keine absolut sicheren Schlüsse ziehen. Es sei nur bemerkt, daß bei den N—S und N 50^0 W streichenden Achsen in der Mehrzahl ein Einfallen nach N gemessen wurde ($\frac{6}{7}$ aller Messungen), dagegen bei den N 60^0 E streichenden Achsen ein Einfallen nach S festgestellt wurde ($\frac{3}{5}$ nach S, $\frac{1}{5}$ nach N, $\frac{1}{5}$?).



Abb. 7. Rinne. An ihrem Boden zwei Gerölle, deren Schichten verschiedene Streichrichtung besitzen.

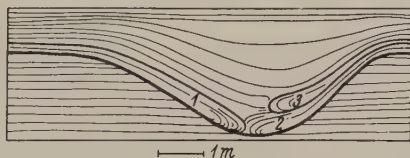


Abb. 8. Rinne mit drei abgeglittenen und verfalzten Sedimentlagen.

e) Die Ausdehnungen der Rinnen sind verschieden. Doch sind Rinnen über 5 m Breite selten. Von den ca. 320 Messungen überschreiten nur $\frac{1}{6}$ 5 m, ca. $\frac{1}{10}$ erreichen mehr als 10 m. Die größte gemessene Rinne hat 27 m Breite bei einer Tiefe von nur 65 cm. Sie befindet sich an der S-Wand des Karlstadter Steinbruches. Die Tiefe der Rinnen schwankt zwischen 15 und 120 cm. Der Durchschnittswert beträgt 50—60 cm. Rezent ist Schrägschichtung und Rinnenbildung aus dem Wattenmeer bekannt. Vor allem sind es die Beobachtungen in den Wattengebieten der Nordsee, die uns über die Entstehung solcher Erscheinungen Aufschluß geben.

f) Bildungsbedingungen. Für die Strömungsrinnen des Wellenkalkmeeres können nicht die tiefen Rinnen (Seegatten und Baljen), wie sie in der Nordsee bekannt sind, zum Vergleich herangezogen werden, weil ihre Ausmaße viel zu groß sind. Es kann sich bei den Strömungsrinnen im Wellenkalkmeer nur um Bildungen handeln, die entweder unter einer sehr geringen Wasserbedeckung durch Windstau, Gezeitenströme oder Sturmfluten entstanden sind, oder aber unter zeitweiser Trockenlegung weiter Gebiete durch abfließende Wasser wie in den Watten. Es gibt im Wellenkalk nur wenige Gesteinstypen, die zu ihrer Bildung tiefere Wasserbedeckung verlangen. So sind z. B. die Blaukalke, die man als Kriterium für Tiefenlage anzuführen pflegt, nicht unbedingt an sie gebunden. Es sei hier nur an die Schlicke der Watten erinnert, die trotz ihrer Lage in trockenfallenden Gebieten einen hohen Gehalt an H_2S aufweisen. Es bleibt bei einer größeren Wassertiefe unverständlich, wie Rinnen entstehen, die eine Breite von 20—50 cm, eine Tiefe von 5—20 cm haben und scharf in das umgebende Sediment eingeschnitten sind. Rezente Beobachtungen zeigen (mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Trusheim), daß bei größerer Wassertiefe schmale, scharfbegrenzte submarine Rinnen nicht auftreten. Es ist verständlich, daß in größerer Tiefe einzelne Stromfäden nicht mehr eigengesetzlich engbegrenzte Wege einhalten können, sondern infolge der inneren Reibung hier nur eine ausgedehnte Wassersäule in breiter Front bewegt werden kann.

Einen weiteren Beweis für geringe Wassertiefe stellt auch die Schrägschichtung dar. Wir kennen Schrägschichtung ebenfalls aus den Wattengebieten, verursacht durch Prielverlegung. Ob die Schrägschichtung des Wellenkalkes unter dauernder, wenn auch sehr geringer Wasserbedeckung entstand, oder ob hier Verhältnisse vorlagen, wie sie in den mäandrierenden Prielen des trockenlaufenden Watts bekannt sind, kann hier nicht entschieden werden.

Eine sichere Erklärung der Konstanz, die die Achsenrichtung der Rinnen aufweist, ist mir nicht möglich. Wir müssen mit Vollrath (1924, S. 143) annehmen, daß der Boden des Wellenkalkmeeres nur

sehr flach geneigt war. Bei schwachem Gefälle aber wird jedes fließende Wasser mehr oder weniger mäandrieren. Für einen solchen Verlauf spricht auch die Schrägschichtung (Abb. 6). Mit dieser allgemeinen Tatsache ist eine gewisse Konstanz der drei Hauptrichtungen schwer vereinbar. Um Beobachtungsfehler auszuschalten, wurden Kontrollmessungen ausgeführt, die keine anderen Resultate ergaben. Da die Klüftung im Wellenkalk ähnliche Werte aufweist, und die Steinbrüche vielfach gemäß dieser angelegt sind, so wurde auch dieser Umstand in Rechnung gezogen. Die Beobachtung aber hat ergeben, daß selbst in den Aufschlüssen, die im Winkel zum Streichen der Klüfte angelegt sind, keine anderen Richtungen der Achsen vorhanden sind. Es läßt sich auf Grund der Messungen nur aussagen, daß im Wellenkalk meines Gebietes tatsächlich drei Richtungen konstant auftreten. Inwieweit sie genetisch durch primäre Böschung oder Bewegungen des Meeresbodens, durch Winde, Gezeiten oder Sturmfluten bedingt sind, läßt sich für dieses regional beschränkte Gebiet nicht feststellen.

Zusammenfassung.

Im Wellenkalk können Schrägschichtung und Rinnen in sämtlichen Horizonten beobachtet werden. Die Böschungswinkel, sowie das scharfe Absetzen an das umgebende Sediment, beweisen eine hohe Standfestigkeit und schnelle Erhärtung.

Die Rinnenfüllung kann verschiedene stoffliche Zusammensetzung haben. Sie kann verschieden sein von dem Hangendsediment, sie kann aber auch, was meist der Fall ist, damit übereinstimmen und der gleichen Sedimentationsperiode angehören.

Die Achsen der Rinnen weisen drei konstante Richtungen auf. In einem und demselben Horizont können Rinnen verschiedenen Alters auftreten, sogar mit mehr oder weniger abweichender Achsenrichtung.

Die Bildungsräume der Rinnen können entweder sehr seichte, oder (ähnlich den Watten) trockenfallende Gebiete gewesen sein.

Diese Auffassung deckt sich mit der von E. Hildebrand (1928, S. 50). Mit ihm lehne ich auch die Auffassung von O. Reis (1909) und die Ansicht von Vollrath (1924) ab, der die Erscheinung durch Rutschungen erklären möchte.

2. Bankteilung.

Man ist im allgemeinen geneigt, die Leitbänke als mehr oder weniger scharf begrenzte Horizonte anzusehen. Diese Auffassung bedarf der Einschränkung. Verfolgt man die Schaumkalkbank σ_2 Schritt für Schritt von S nach N, so zeigt sich (bei Kilometerstein 15 unweit Retzbach), daß an dieser Stelle eine Verzweigung auftritt, indem sich in die Schaumkalkbank σ_2 Blaukalk einlagert. Diese Einschaltung

wird nach N immer mächtiger (bis 1,15 m). Hier im Norden zeigen die Profile die dritte Schaumkalkbank als eine durchaus selbständige und durchgehende Leitbank. Ähnliche Bankteilungen kommen in den Konglomeratbänken 4 und 5 (Crinoidengeschiebeebänke ϵ), in den Konglomeratbänken α und β und in der Spiriferinenbank s vor. Nach M. Schuster (1923, S. 20) gilt dasselbe sogar für die beiden unteren Schaumkalkbänke σ_1 und σ_2 , die in der Gegend von Hammelburg aus einer einzigen Bank hervorgehen. Es zeigt sich also, daß die „Leitbänke“ keineswegs in jedem Fall selbständige und voneinander unabhängige Horizonte darstellen, sondern z. T. durch Gabelung aus einer einzigen Bank hervorgehen können.

Man kann sich ~~diese~~ eigenartige Erscheinungen nur so erklären, daß an gewissen Stellen plötzlich anderes Material sedimentiert wurde, während unmittelbar daneben die bisherigen Sedimentationsbedin-

gungen anhielten. Zu einer späteren Zeit müssen dann diese Sedimentationsverhältnisse wiederum den ganzen Bereich erfaßt haben.

Da diese fremden Einschaltungen wenigstens in der Schaumkalkregion allgemein nach N an Mächtigkeit zunehmen, kann die Erklärung

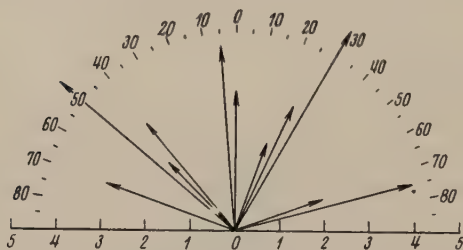


Abb. 9. Bewegungsrichtungen der Gleitfaltung (korrigierte Werte).

vielleicht in einem rascheren Absinken des nördlichen Gebietes gesucht werden. Bankteilung kleineren Ausmaßes mögen auf lokale Strömungsunterschiede zurückzuführen sein.

3. Gleitfaltung.

Subaquatische Rutschungen sind im Wellenkalk sehr häufig. Am besten sind sie an den Böschungen entwickelt. Hier steht die Richtung des Abgleitens stets annähernd senkrecht auf der Richtung der Rinnenachsen. Entsprechend der Konstanz der Rinnenachsen zeigen auch die Vergenzen der Gleitfalten eine auffällige Übereinstimmung (Abb. 9).

Am häufigsten sind Kalkmergel und Plattenkalke von Rutschungen betroffen. In einigen Fällen auch Blaukalk. Im übrigen kommen Gleitfalten in allen Abteilungen des Wellenkalkes vor.

Ihre grundsätzliche Deutung hat schon Reis (1909, S. 116) gegeben. Sie treten, wie erwähnt, meistens an den steilen Böschungen der Rinnen auf. Sie können aber auch auf ganz flach geneigter Unterlage vorkommen. So findet man an der E-Wand des Karlstadter Stein-

bruches eine über mehrere Meter sich erstreckende Gleitfalte. Die liegenden Bänke sind absolut horizontal. Das abgeglittene Hangend-sediment bildet einen mit dem Kompaß nicht meßbaren Winkel mit dem Liegenden. Die abgeglittene Bank läßt zwei Stirnfalten erkennen. Die erste Teilrutschung erstreckt sich über mehr als 6 m und ist nicht vollständig aufgeschlossen, die zweite über 2 m.

Ähnliche submarine Gleitungen, die offenbar auf völlig ebenem Untergrund stattgefunden haben, führten vielfach zu kleinen Fäلتungen und welligen Runzeln, die in der Aufsicht mitunter Rippelmarken und ähnlichen Erscheinungen sehr gleichen können (Tafel III Fig. 1). Sie unterscheiden sich von ihnen durch die unregelmäßigen Formen, sowie durch die häufig zu beobachtende Einwicklung der Stirn der Falten.

Ebenfalls können durch Rutschungen Linseneinschaltungen entstehen. Dies ist dann der Fall, wenn die eingerollte und verknietete Stirn in keinem Zusammenhang mehr mit der Schweterschicht steht. Solche einzeln verstreute Linsen, die meist aus Kalkmergeln, selten aus Plattenkalken bestehen, finden sich häufig in den Rinnen.

Die Auslösung der Gleitfaltung kann durch die eigene Schwere oder durch wechselnde Druckunterschiede erfolgen (z. B. Druckentlastung bei niederem Wasserstand). Mitbestimmend ist selbstverständlich die Plastizität des gleitenden Materials und die Neigung der Böschung.

4. Rippelmarken.

I. Symmetrische Rippeln. a) Großrippeln. In der mittleren und oberen Abteilung des Wellenkalkes sowie in den Orbicularis-schichten wurden Großrippeln angetroffen. Die Amplitude betrug 28—64 cm. Die Wellenhöhe schwankt zwischen 3 und 12 cm. Sämtliche Großrippeln zeigen symmetrischen Bau. Sie wurden vornehmlich auf den Dachflächen der kristallinen Kalke und Plattenkalke beobachtet, selten auf dickplattigen Mergelbänken. Auffallend ist, daß die Großrippeln ausnahmslos auf der Dachfläche gleichkörnig struierter Kalke vorkommen. Rud. Richter (1926, S. 297—305) und W. Häntzschel & A. Seifert (1932, S. 100) haben rezente und fossile Großrippeln beschrieben. Daraus ergab sich, daß die Großrippeln samt und sonders durch Strömung entstanden sind, auch dann, wenn sie, wie häufig beobachtet wurde, symmetrischen Querschnitt zeigen. Übereinstimmend mit den rezenten Beobachtungen ließen sich bisher alle fossile Vorkommen auf Gezeitenströmung zurückführen. Man darf deswegen auch für das Muschelkalkmeer vermuten, daß es ein Gezeitenmeer war. Von der Streichrichtung der Großrippeln wird später die Rede sein. B. v. Freyberg (Zentralbl. Min. 1934, S. 555) beschreibt ebenfalls Großrippeln, die er aber als Seegangsrippeln deutet.

b) Kleinrippeln. In einigen Fällen wurden symmetrische Kleinrippeln gefunden, die bekanntlich als Seegangsrippeln gedeutet werden.

II. Unsymmetrische Strömungsrippeln. Neben den symmetrischen Rippeln finden sich im Wellenkalk auch Strömungsrippeln, die unsymmetrisch gebaut sind. Manchmal sind sie schwer von den Gleitfalten zu unterscheiden. Ich habe deshalb nur die einwandfrei erkenn- und meßbaren Strömungsrippeln verwertet. Die Amplitude beträgt 3—12 cm, die Höhe 0,5—1,75 cm. Sie sind allgemein auf Plattenkalke und z. T. auf mächtige Kalkmergel beschränkt. Nur selten wurden sie auf den Dachflächen der Schaumkalkbänke σ_2 und σ_3 angetroffen.

Die Rippelmarken geben keinen sicheren Anhaltspunkt für die absolute Tiefe des Meeres (Rud. Richter (1926, S. 304)). Aus dem Habitus des die Rippelmarken tragenden Gesteins ergibt sich einwandfrei, daß es sich um Flachwasserbildungen handelt.

5. Konglomerate.

Die Konglomerate lassen sich mit v. Freyberg (1922, S. 240) in drei Gruppen einteilen. Er unterscheidet: Konglomeratbänke, konglomeratischen Wellenkalk und einzelne Blockgerölle.

Die erste Gruppe kann man als „echte“ Konglomerate bezeichnen. Im wesentlichen sind sie dadurch charakterisiert, daß die Gerölle durch Aufarbeitung von relativ erhärtetem Material entstanden sind. Sie setzen sich aus verschiedenem Ausgangsgestein zusammen. Die Konglomerate sind aber im allgemeinen monomikt. Es gibt Blaukalk-, Schill- und Kalkmergelgerölle. Sie besitzen die verschiedensten Größen. Das größte beobachtete Geröll besaß einen Durchmesser von 7,5 cm. Gewöhnlich überschreiten sie einen Durchmesser von 3 cm nicht. Die Form ist rund bis oval, selten scheibenförmig. Scharfkantige Gerölle sind sehr selten.

Die zweite Gruppe umfaßt die von Reis (1909, S. 165) als Geschiebewellenmergel bezeichneten Gesteinstypen (nach v. Freyberg: konglomeratischen Wellenkalk). Sie sind im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Gerölle durch Aufarbeitung von noch plastischem, also noch nicht stark verfestigtem Material entstanden sind. Sie werden zum größten Teil von Kalkmergeln, seltener von Plattenkalcken gebildet. Sie besitzen verschiedene Größen. Im Gegensatz zu den echten Geröllen sind sie längliche nicht kantengerundete Schnitzen, die sich dem umgebenden Sediment anschmiegen.

Ich vermute, daß die beiden Arten von Konglomeraten durch Aufarbeitung von bereits mehr oder weniger verfestigtem Sediment bei Rinnenverlagerung entstanden sind. Wahrscheinlich liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie sie auch heute noch im Wattenmeer zur

Entstehung der Schlick- und Tongerölle führen (vgl. Rud. Richter, 1922 und 1926, S. 315).

Die dritte Gruppe bilden die Linsenhorizonte, die durch Zerstörung erhärteter Schillbänke entstanden sind. Die Größe der Gerölle berechtigt, sie von den „echten“ Konglomeraten zu trennen. Die Lage im Gesteinsverband ist folgende: Die Linsen, die verschiedenen Durchmesser haben (faustgroß bis $\frac{1}{2}$ m Durchmesser), liegen in einem Horizont. Zum Teil häufen sie sich an, z. T. liegen sie mehrere Meter auseinander. Solche Linsenhorizonte befinden sich besonders im nördlichen Teil meines Arbeitsgebietes, meistens im unteren Wellenkalk.

M. E. besteht die Ansicht von v. Freyberg zu Recht, der die Zerstörung dieser Fossilbänke auf Aufarbeitung durch die Brandung an trockengefallenen Gebieten zurückführt.

6. Strömungsanzeichen.

Die Unterschiede in der stofflichen Zusammensetzung, der Schichtausbildung und Fossilführung sind im wesentlichen verursacht durch die Strömung.

Im Wellenkalk herrscht Schichtung vor, sowohl Parallel- wie auch Schrägschichtung. Die Parallelschichtung besagt bei großer Flächenausdehnung nur, daß es Zeiten einer mehr oder weniger konstanten Strömungsgeschwindigkeit und -richtung gab, die zu gleichmäßiger und gleichförmiger Sedimentation führte. Unter den Wellenkalkgesteinen zeigen die Blaukalke und Plattenkalke Parallelschichtung auf weite Erstreckungen hin.

Wichtigere Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen erlauben die Schrägschichtung und die Rinnen. Sie sind einwandfreie Zeugen sowohl verschieden gerichteter wie auch verschieden starker Strömungen. Die wechselnde Richtung geht aus den Diagrammen (Abb. 2) hervor. In gleicher Weise sprechen die Linsen- und Konglomerathorizonte für starke Strömung. Auch die Einregelungserscheinungen an Fossilien und die Pflasterbildung sind deutliche Hinweise auf Strömung. Dafür spricht weiterhin auch der Wechsel der Gesteinstypen in der Waagerechten.

7. Strömungsrichtungen.

1. Symmetrische Rippeln. Die Längsachse dieser Rippeln steht senkrecht zu der sie erzeugenden Bewegung. Wenn man aus den symmetrischen Rippeln die Strömungsrichtung selbst auch nicht feststellen kann, so läßt sich doch sagen, daß die Strömung entweder aus der einen oder aus der entgegengesetzten Richtung kam („Strömungsbahn“). Abb. 10 gibt die aus dem Streichen dieser Rippeln gefundenen Strömungsbahnen wieder.

2. Strömungsrippeln. Im Gegensatz zu den Großrippeln lassen sich aus den Strömungsrippeln die einseitigen Strömungsrichtungen festlegen. Abb. 11 zeigt die sich hierbei ergebenden Strömungs-

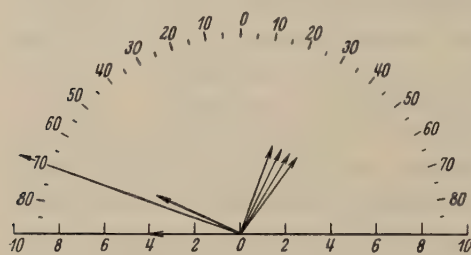


Abb. 10. Die aus den Streichrichtungen der Großrippeln gewonnenen Strömungsbahnen (korrigierte Werte).

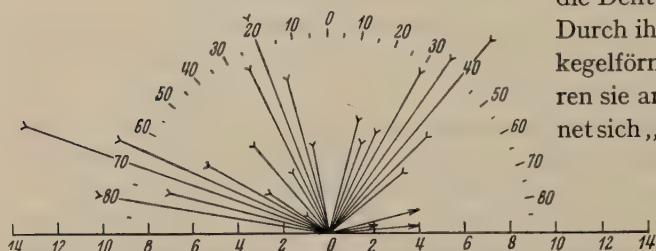


Abb. 11. Die aus den Streichrichtungen der Strömungsrippeln gewonnenen Strömungsrichtungen (korrigierte Werte).

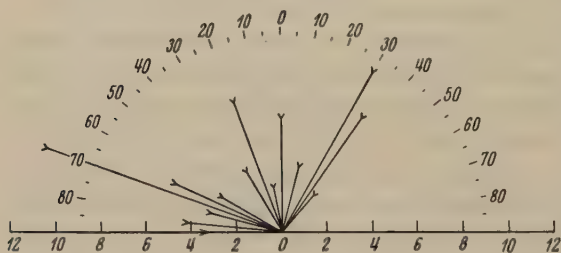


Abb. 12. Die aus den eingeregeltten Dentalien gefolgerten Strömungsrichtungen (korrigierte Werte).

richtungen. Es sind folgende Hauptrichtungen beobachtet worden: N 65° W nach SE, N 20° W nach SE, N 40° E nach SW und in einigen Fällen W nach E.

3. Eigengesetzlich eingesteuerte Dentalien. Als wertvolles Hilfsmittel für die Ermittlung der Strömungsrichtung haben sich die Dentalien erwiesen. Durch ihren schlanken, kegelförmigen Bau waren sie am besten geeignet sich „einzusteuern“.

F. Trusheim (1931, S. 126) hat das gesetzmäßige Verhalten

kegelförmiger Körper im strömenden Wasser auf Grund eingehender Versuche festgelegt. Nach statistischer Auswertung der Lage der Fossilien läßt sich die Strömung einwandfrei bestimmen (Tafel III Fig. 2

zeigt eine mit Dentalien bedeckte Schichtfläche. Die Dentalien liegen ausschließlich in den Tälern der Großrippeln und sind mit ihrer Längsachse senkrecht zur Streichrichtung der Rippeln eingesteuert. Es ist offenbar derselbe Vorgang gewesen, der die Großrippeln geschaffen und die Dentalien eingeregelt hat. Die Strömungsrichtungen, die durch die Dentalien überliefert sind, sind im Diagramm (Abb. 12) aufgezeichnet.

4. Eigenartigerweise stimmen die Strömungsrichtungen, wie sie sich aus den vorstehenden Beobachtungen ergeben haben, überein mit der Richtung der Rinnenachsen.

5. Die soeben ermittelten Richtungen gelten für den gesamten Wellenkalk meines Arbeitsgebietes in gleicher Weise. Ich habe deshalb von einer Aufzeichnung nach den einzelnen Unterabteilungen abgesehen.

II. Diagenese.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Primäerscheinungen, unter die alle während des Sedimentfalles und -absatzes durch äußere Kräfte, insbesondere durch Strömung hervorgerufenen Formen fallen, stehen die Erscheinungen der Diagenese.

1. Setzung des Sedimentes.

Die Setzung eines Sedimentes beginnt mit dem Augenblick des Absatzes und dauert bis zur Erhärtung. Für das Verständnis verschiedener Erscheinungen des Wellenkalkes ist es von größter Bedeutung, das Maß des Zusammensinkens eines frisch abgelagerten Sedimentes zu erfassen. Der Setzungsfaktor ist definiert durch das Verhältnis der Mächtigkeit der noch lockeren Schicht zu der der verfestigten. Um aber hierbei alle die Voraussetzungen, die für einen eindeutigen, wohl definierten Betrag der Setzung eines Sedimentes in Betracht kommen, zu erkennen, ist es notwendig, die Ursachen des Sedimentschwundes aufzuzeigen und diesen Vorgang zeitlich zu begrenzen.

Die Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis des physikalisch-chemischen Verhaltens der zum Absatz gelangten Sedimentteilchen und der Veränderungen, die sie durch die genannten Vorgänge erleiden. Bei den mechanischen Sedimenten ist die stoffliche Zusammensetzung, die Größe und Form von ausschlaggebender Bedeutung. Diese Faktoren sind vor allem deshalb von so großer Wichtigkeit, weil sie die Verdichtung des Sedimentes verursachen. Unter Verdichtung ist hier das mehr oder weniger enge Aneinanderliegen der abgesetzten Teilchen verstanden. Sie ist eine Funktion der Größe, Form und Schwere des zum Absatz gelangten Materials. Die Gesteine des Wellenkalkes sind zum weitaus größten Teil als mechanische Sedimente abgelagert worden. Selbst anorganisch gefällter Kalk ist selten an primärer Stelle geblieben, sondern wurde wiederholt aufgearbeitet und sedimentiert. Kam das Material zum Absatz, so war in den Zwischenräumen der einzelnen Sedimentteilchen Wasser. Dieses besaß je nach den Umständen (Konzentration des Meerwassers an Salzen, der p_H -Konzentration und der Temperatur) eine mehr oder weniger große chemische Reaktionsfähigkeit. Die Beträge der Zusammenpressung sind je nach

dem abgesetzten Material verschieden. Rezente Beobachtungen von P. D. Trask (1931) an Kolloiden geben ungewöhnlich hohe Werte an. Pelite lassen sich ohne große Schwierigkeiten zusammendrücken, wobei notwendigerweise Wasserverlust eintritt. Von mir angestellte Versuche mit Zement-Rohmehl haben ergeben, daß sich eine im Wasser aufgeschlemmte Probe nach der Klärung auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens zusammendrücken ließ. Wepfer (1926, S. 51) kommt zu ähnlichen Resultaten. Rein chemisch und biochemisch gefällter Kalk, sowie Ausflockungen aus Kolloiden, wie sie im Wellenkalk sicher vorhanden sind, werden einen viel größeren Setzungsfaktor haben. Die Konglomeratkalke des Wellenkalkes sind z. T. ein Beispiel für grobmechanische Sedimente. Sie zeigen nur geringe Setzung und die heutige Mächtigkeit entspricht fast genau der ursprünglichen Absatzmächtigkeit. Anders liegen die Verhältnisse bei den chemisch und biochemisch gefällten Kalkmergeln und tonigen Kalken. Hier besitzen wir in der vorliegenden Mächtigkeit keinen direkten Anhaltspunkt für die Höhe der ursprünglich sedimentierten Schicht. Über die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Setzung vermag ich nichts auszusagen, da die Beobachtungen keine zuverlässigen Auswertungen zulassen.

2. Lösungsrippeln.

Zu den typischen Erscheinungen des Wellenkalkes gehören die sog. „Wellenfurchen“. A. Schad (1933) hat nachgewiesen, daß die Bezeichnung „Wellenfurchen“ nicht zu Recht besteht und nannte sie „Wellenstreifen“. Ich kann den Ausdruck nicht übernehmen und bezeichne sie als Lösungsrippeln. Die Berechtigung sehe ich einmal in der Tatsache, daß nur durch die Auslaugung die Runzeln herauspräpariert werden. Ferner trifft das Wort Rippeln die Form besser als Streifen. Die Lösungsrippeln sind durch mehr oder weniger zahlreiche, parallel verlaufende Runzeln auf der Dach- und Sohlfläche der Plattenkalke und plattigen Kalkmergel charakterisiert. Die Abb. 13 gibt schematisch ein Bild des Verlaufes der Rippeln auf einer Schichtfläche. Das stratigraphisch tiefste Auftreten der Lösungsrippeln wurde ca. 3,50 m über dem Grenzgelbkalk festgestellt. Im unteren Wellenkalk wurden sie weniger häufig beobachtet als in der mittleren und oberen Abteilung. Die Richtung der Rippeln gibt das Diagramm wieder (Abb. 14). Im ganzen Gebiet wurden ca. 600 Messungen vorgenommen. Das Ergebnis ist insofern auffallend, als auch sie die drei Hauptrichtungen bevorzugen, die bei den Rinnen und Rippelmarken auftreten und wie sich zeigen wird, auch bei der Sigmoidalklüftung herrschen. Die Abstände der Furchen voneinander schwanken sehr stark. Um ein genaues Maß der Entfernung zu gewinnen, wurde die

Zahl der Rippeln auf 10 cm Länge gezählt. Dabei ergab sich als größter Wert ca. 360 : 10 und als geringster 12 : 10. Die Abb. 15 stellt die Häufigkeitswerte der Zahl der Rippeln auf einen Abstand von 10 cm Länge graphisch dar. Im Vergleich hierzu zeigt die Abb. 16 die Abhängigkeit der Lösungsrippeln von der Dicke der Gesteine, auf der sie auftreten.

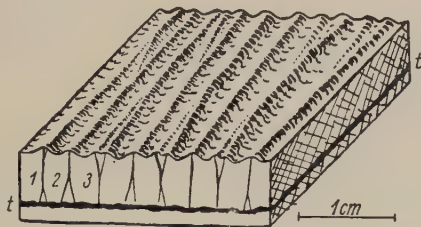


Abb. 13. Oberflächenverzweigung der Lösungsrippeln und normaler Verlauf der Primärklüfte im Querschnitt.

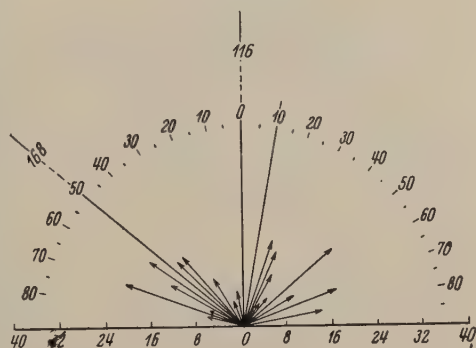


Abb. 14. Streichrichtung der Achsen der Lösungsrippeln (korrigierte Werte).

Definition: Unter Lösungsrippeln werden Erscheinungen des Wellenkalkes zusammengefaßt, die sich durch folgende Merkmale auszeichnen: Wellenförmig, symmetrisch gebaute, sich verzweigende, mehr oder weniger parallel angeordnete Rippeln auf den Schichtflächen von Plattenkalken und Kalkmergeln. Wesentlich ist ferner, daß von den Rippeln dunkle, mit Kalkspat erfüllte primäre Kapillarklüfte ausgehen. Diese werden in der Folge Primärklüfte genannt.

Textur an Anschliffflächen. Die Untersuchung wurde an Anschliffen vorgenommen. Das Gestein wurde an der Dach- und Sohlfläche unter kleinem

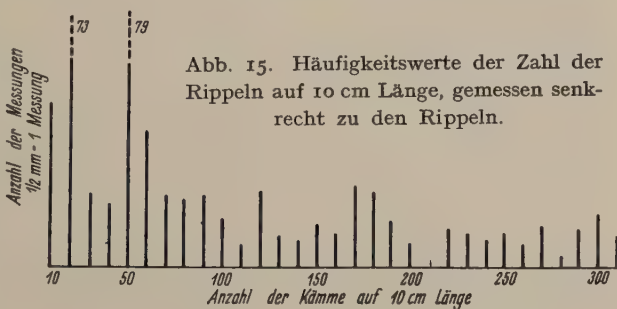


Abb. 15. Häufigkeitswerte der Zahl der Rippeln auf 10 cm Länge, gemessen senkrecht zu den Rippeln.

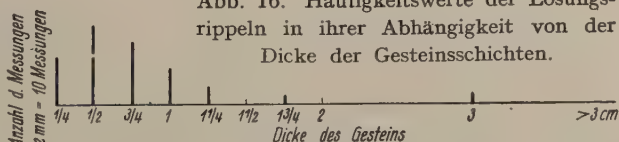


Abb. 16. Häufigkeitswerte der Lösungsrippeln in ihrer Abhängigkeit von der Dicke der Gesteinsschichten.

Winkel, und die Seiten senkrecht und parallel zu den Lösungsrippeln angeschliffen. Von einer Politur wurde abgesehen, um nicht die feinen Texturen zu verwischen. Um dennoch die Formen deutlich zu machen, wurden die Flächen vor der Untersuchung mit Nelkenöl bestrichen. Bei einigen Handstücken wurde die Schlifffläche diagonal durch das Handstück gelegt, um den Verlauf der Klüfte nach der Tiefe hin zu verfolgen.

1. Normaltypen. Das Gestein in Abb. 17, ein Plattenkalk, das spitzwinklig zur Schichtfläche angeschliffen wurde, zeigt den Normaltypus der Lösungsrippeln. Die Dachfläche weist folgende Erscheinungen auf: Die Anzahl der Rippeln beträgt 70 : 10. Die Höhe einer Furche schwankt zwischen 0,2 und 1 mm. Die angeschliffene Fläche zeigt, daß

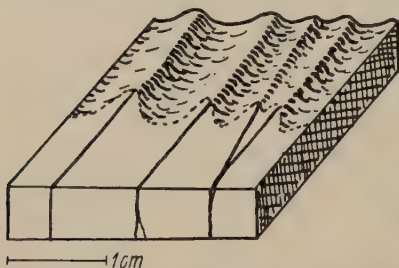


Abb. 17. Schrägangeschliffene Dachfläche mit Lösungsrippeln.

jeder Rippel eine mit Kalkspat erfüllte Primärkluft zukommt. Wichtig erscheint es mir, daß die Kluff im Wellenberg ausstreicht. Es kommen allerdings selten Ausnahmen vor. Die Statistik ergab, daß auf 21 Klüfte, die auf dem Wellenberg liegen, eine Kluff fällt, die im Wellental ausstreicht.

Der Querschliff senkrecht zu den Lösungsrippeln zeigt die Primärklüfte. 1 in Abb. 13 zeigt den normalen Verlauf der Primärkluff. Die stark ausgezeichnete Linie ist die Hauptkluff, von ihr zweigt eine kleine Nebenkluft ab. Die Kluff endet kurz über den Tonstreifen t (Schichtfuge) und zeigt eine feine Verzweigung. Kluff 2 gabelt sich in zwei gleiche Streifen. Bild 3 zeigt zwei konvergierende Lösungsrippeln. Kurz bevor sich 2 Lösungsrippeln verschmelzen, vereinigen sich die Primärklüfte jeweils in der Tiefe (Abb. 16, 3). Die Primärklüfte setzen z. T. an der Schichtfuge t ab, z. T. endigen sie vorher. Der liegende Teil des Handstückes unter der Schichtfuge t weist keine Primärklüfte auf.

2. Verhältnis der Primärklüfte zu den sog. Haarklüften und ihre gegenseitige Altersbeziehung. Das in der Abb. 18 dargestellte Handstück ist von dem vorher geschilderten dadurch ausgezeichnet, daß das ganze Gestein außer den Lösungsrippeln noch zwei sich kreuzende Kluffsysteme aufweist. Abb. 18 gibt einen Ausschnitt aus der nicht angeschliffenen Dachfläche des Handstückes wieder. 1 = Lösungsrippeln, 2 und 3 = Klüfte. Diese Klüfte erzeugen keine Rippelkämme und sind im allgemeinen nicht mit Kalkspat ausgefüllt. Der Abstand zwischen den Klüften, die ich wegen der feinen, engen

Spalten als Haarklüfte bezeichne, ist sehr unregelmäßig. Die Spalte 4 ist die jüngste von allen Erscheinungen, denn sie durchkreuzt alle übrigen Systeme. Stellenweise benützt diese jüngste Spalte die Haarklüfte, nur ganz selten wurde beobachtet, daß sie Lösungsrippeln folgt. Über die zeitliche Abfolge der Kluftsysteme 1—3 kann auf Grund des Anschliffes der Dachfläche nichts ausgesagt werden. Die Sohlfläche zeigt die gleichen Erscheinungen. Besonders deutlich sieht man auf der angeschliffenen Fläche, daß sich die Primärklüfte sowohl von dem angewitterten wie auch dem frischen Gestein als dunkle Linien abheben, während die Haarspalten als helle Zonen auftreten. Im angewitterten Teil sind sie makroskopisch mehr oder weniger sichtbar.

Querschnitt desselben Gesteins senkrecht zu den Lösungsrippeln. Die dunklen Primärklüfte verzweigen sich häufig, und zwar so, daß die nach den Schichtflächen gerichtete Gabelung in ca. 3—5 mm Tiefe eintritt. Diese Erscheinung gilt für die Dach- und Sohlfläche. Verzweigung tritt aber auch in größerer Tiefe

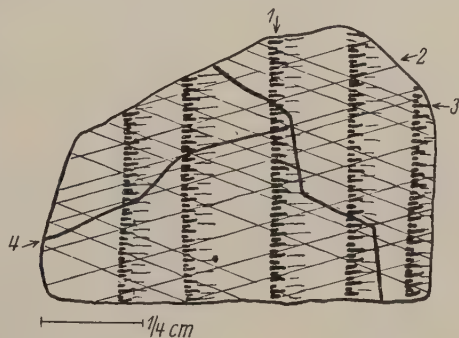


Abb. 18. Schichtfläche mit Lösungsrippeln (1) sowie 2 Systemen von Haarklüften (2 und 3) und jüngeren Klüften (4).

auf, besonders bei größeren Handstücken, wo sie geradezu in ein Netzwerk feinsten Klüfte übergeht. Von größter Bedeutung aber scheint mir die an vielen Handstücken beobachtete Tatsache zu sein, daß die Verwitterungszone an der Stelle des Ausstreichens der Primärklüfte weniger tief eindringt als an anderen Stellen. In Abb. 19 ist die Verwitterungszone punktiert dargestellt.

Viel deutlicher als die Primärklüfte treten die Haarklüfte in Erscheinung. Schon makroskopisch erkennt man die hellen Auslaugungszonen, die bis zu 3 mm Breite die Kluft umsäumen. Die eigentliche Kluft ist nur schwer erkennbar. Der Verlauf ist absolut gerade, d. h. Gabelung der Haarklüfte ähnlich wie bei den Primärklüften wurde nie beobachtet. Dagegen wurde an 3 Handstücken Bajonettverwerfung festgestellt (Abb. 20).

Bis jetzt wurde noch nie beobachtet, daß Primärklüfte Fossilien oder deren Steinkerne durchkreuzen. Im Gegensatz hierzu durchschneiden die Haarklüfte die Fossilien, ohne ihre Richtung zu ändern oder auszuweichen.

Die Frage nach dem relativen Alter der einzelnen Kluftsysteme konnte an dem Handstück der Abb. 18 zuerst einwandfrei gelöst werden.

Es wurde der Verlauf einer Primärkluft bis zur Überschneidung mit einer Haarkluft verfolgt. Die Abb. 21 gibt das Bild der Durchkreuzung wieder. Es ergab sich einwandfrei, daß die Primärklüfte, die zur Bildung der Lösungsrippeln auf der Schichtfläche führen, älter sind als die Haarklüfte. Aber auch das Alter der Haarklüfte untereinander ist verschieden. In der Verfolgung der Haarkluft, die eine Durchkreuzung

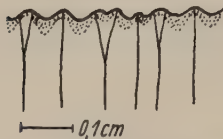


Abb. 19. Ungleiches Vordringen der Verwitterung an Lösungsrippeln.

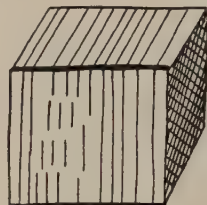


Abb. 20. Bajonettverwerfung der Haarklüfte (schematisiert).

mit der Primärkluft deutlich zeigt, und die dem Kluftsystem 2 in Abb. 18 angehört, wurde die Durchkreuzung mit einer Haarkluft des Systems 3 beobachtet. Auch hier konnte die Altersfolge einwandfrei festgestellt werden. Die Haarkluft 2 war ausnahmsweise mit Ton und

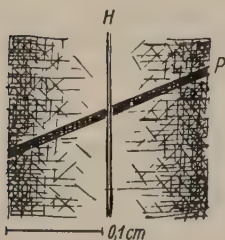


Abb. 21. Durchkreuzung einer Primärkluft (P) durch eine Haarkluft (H) im Querschnitt.

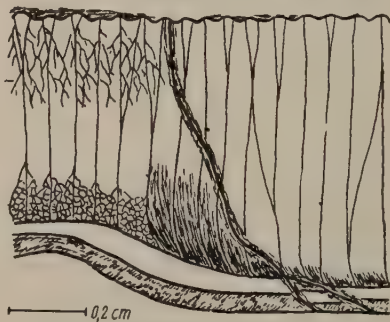


Abb. 22. Querschnitt eines Gesteines mit Lösungsrippeln. Links oben: Verästelung der Primärklüfte; links unten: Gittertextur. Anschließend daran Tonschlieren und umgebogene Primärklüfte.

Kalkspat ausgeheilt. Diese Füllmasse wurde von der offenen Kluft 3 durchsetzt. Die jüngste Spalte (4), die in ihrem Verlauf unregelmäßig das Gestein durchsetzt, durchkreuzt nicht nur die Primärklüfte, sondern auch beide Systeme der Haarklüfte.

3. Verästelung der Primärklüfte und Gittertextur. Das Handstück in Abb. 22 gibt ein schematisches Bild des Querschnittes senkrecht zu den Lösungsrippeln. Dieses Handstück ist durch vier Besonderheiten, die im allgemeinen selten zu beobachten sind, ausgezeichnet.

1. An Stelle der normalen Gabelung der Primärklüfte tritt (auf der linken Bildhälfte zu sehen) eine ästige Verzweigung auf. Diese Verästelung reicht nicht bis zur Oberfläche und erstreckt sich auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Gesamtlänge der Primärklüfte.

2. Im letzten Sechstel der Primärklüfte tritt eine polygonale (ungefähr 5—6eckige) Vergitterung auf. Sie ist deutlich bis zum Auftreten der Tonschlieren zu erkennen.

3. Die Primärklüfte verlaufen bis zu einer hellen, fast tonfreien Kalkschicht.

4. Die Primärklüfte sind in der Zone der Tone umgebogen. Diese Art der Schleppung wurde an verschiedenen Stücken festgestellt.

Abb. 23. Fiederförmige Abzweigung an Primärklüften einer angeschliffenen Dachfläche.

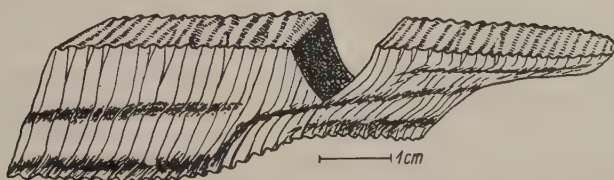
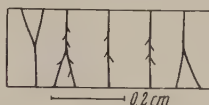


Abb. 24. Primärklüfte im Querschliff, die an Tonschlieren umgebogen sind.



Abb. 25. Primärklüfte im Querschliff, die an der Dachfläche umgebogen und in der Mitte zerstückelt sind.

In nur 2 Fällen bei annähernd 40 Anschliffen konnte eine ganz schwache fiederförmige Abzweigung der auf der Dachfläche austreichenden Primärklüfte wahrgenommen werden (Abb. 23). Nur einige der vorhandenen Primärklüfte zeigten diese Abzweigungen von 0,05—0,2 mm Länge.

4. Schleppungen, Fließbewegungen und Zerreißen. Die in den Abb. 24 und 25 dargestellten Handstücke zeigen nicht nur Bewegungen an, sondern lassen erkennen, daß durch diese Bewegungen die Primärklüfte zerstückelt und in der Richtung der Tonschlieren umgebogen wurden.

Das Handstück in Abb. 26 ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß eine Fließbewegung stattfand. Abb. 27 gibt schematisch das Bild

einer nicht angeschliffenen Dachfläche wieder. Die angeschliffene Fläche zeigt den verschiedenen gerichteten Lauf der Primärklüfte auf der Dachfläche (Abb. 28).

Aus den beiden Abbildungen ergibt sich, daß an der Stelle der größten Bewegung tatsächlich kein Zusammenhang der Lösungsrippeln besteht. Der Querschnitt gibt weiter Auskunft über den Verlauf

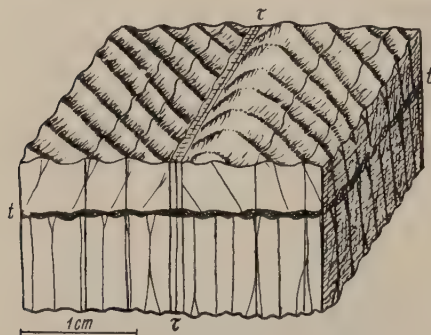


Abb. 26. Lösungsrippeln, die durch Fließen umgebogen und in der Mitte durch Haarklüfte zerrissen sind. Die Primärklüfte verlaufen im Querschnitt in der oberen Gesteinspartie schräg. Die untere Schicht ist normal entwickelt.
 τ = Zerreißungszone. t = Tonbesteg.

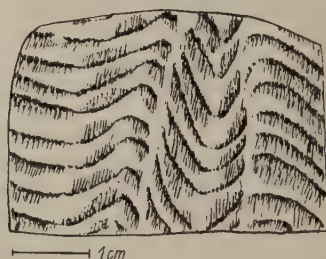


Abb. 27. Dachfläche mit Lösungsrippeln, die Fließbewegungen erkennen lassen.

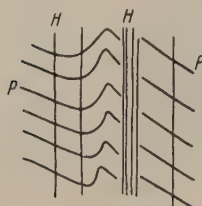


Abb. 28. Angeschliffene Dachfläche des Handstückes von Abb. 27. P = Primärklüfte, H = Haarkluft.

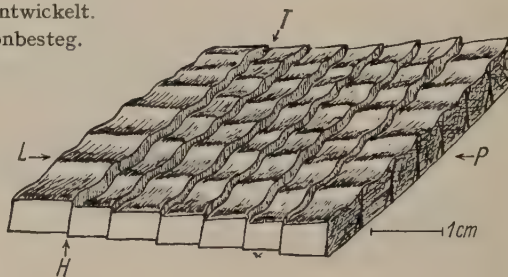


Abb. 29. Lösungsrippeln (L) mit Primärklüften (P) und antithetischen Verwerfungen (T) mit Haarklüften (H).

der Primärklüfte. Abb. 26 läßt eine deutliche Zweigliederung des Handstückes erkennen. Der obere Teil über der Schichtfläche t ist von der Fließbewegung erfaßt, der untere Teil des Handstückes zeigt keinerlei Bewegung. Die Primärklüfte sind im hangenden Teil entgegengesetzt diagonal gerichtet, die Trennungslinie bildet die Zerrüttungszone, die zugleich eine Anhäufungszone der Haarklüfte darstellt.

Mit diesen in ihrem Verlauf gestörten Lösungsrippeln sind die Gleitfallen nicht zu verwechseln. Sie besitzen keine Primärklüfte.

Häufig läßt sich bei den Gleitfalten noch die Einwicklung des Sedimentes an der Stirnseite erkennen.

5. Lösungsrippeln und antithetische Verwerfungen. Das Handstück in Abb. 29 ist durch zwei Rillensysteme auf der Dach- und Sohlfläche ausgezeichnet. Diese Erscheinungen zeigen nur dünne Platten, deren maximaler Durchmesser $\frac{3}{4}$ cm beträgt. L = Lösungsrippeln mit Primärklüften = P; T = tektonische Treppen kleinsten Ausmaßes, die mit Haarklüften = H verbunden sind. Diese tektonischen Treppen sind antithetische Verwerfungen. Man kann aus der schematischen Abb. 29 den Unterschied zwischen den tektonischen Treppen und den Lösungsrippeln entnehmen. Die tektonischen Treppen sind unsymmetrisch gebaut und haben eine langsam ansteigende und dann steil abfallende Fläche. Dieser steile Abfall findet seine Fortsetzung in den Haarklüften. Diese Klüfte durchsetzen ohne Verzweigung das Gestein. Im Gegensatz dazu zeigen die Lösungsrippeln annähernd symmetrischen Bau. Die Primärklüfte sind verzweigt und werden von Haarspalten durchkreuzt. Sie durchsetzen das Gestein nicht senkrecht, sondern mehr oder weniger schräg und sind z. T. unterbrochen und zerstückelt. Gittertextur ist sehr häufig.

Entstehung der Lösungsrippeln.

Zusammenhang von Primärklüften und Lösungsrippeln: Zwischen den Lösungsrippeln und den Primärklüften besteht ein Zusammenhang derart, daß die Primärklüfte die Voraussetzung für die Bildung der Lösungsrippeln sind. Als Beweis hierfür gilt die Tatsache, daß nur bei den Gesteinen Lösungsrippeln entstehen, die Primärklüfte besitzen. Betrachtet man allerdings unverwittertes Gestein, das Primärklüfte aufweist, so wird man keine Lösungsrippeln wahrnehmen. Erst die Verwitterung präpariert sie heraus. Sie ist die äußere Ursache für ihre Bildung. Die Verwitterung arbeitet selektiv. Die Kalkspatfüllung der Primärklüfte ist schwerer löslich als das Nebengestein, was auch durch Ätzversuche mit verdünnter Essigsäure bewiesen wurde. Es entsteht deshalb ein symmetrisch abgeflachter First an den Ausstrichen der Primärklüfte auf der Dach- und Sohlfläche, bzw. auf einer schräg dazu gelegten Fläche. Diese Anschauung wird noch gestützt durch den Verlauf der Auslaugungszone, die in der Umgebung der Primärklüfte weniger tief greift als in den Tälern.

Aus den gesamten Beobachtungen ergibt sich, daß die Primärklüfte sehr frühzeitig entstanden sein müssen. Darauf deuten die Schleppungen und Fließbewegungen hin, d. h. die Primärklüfte sind vor der endgültigen Erhärtung des Sedimentes entstanden. Die verursachende Kraft war das Schrumpfen des Sedimentes. Ich führe ihre Entstehung zurück auf eine sehr frühzeitige

Schrumpfung, verbunden mit Wasserabgabe. Die von dem austretenden Wasser benutzten Wege sind die Primärklüfte. Die bei der Schrumpfung auftretenden Spannungen (vgl. A. Schwarz, 1932) mußten zu gewissen Absonderungserscheinungen Anlaß gegeben haben, als deren Reste ich die Gittertextur auffasse, die vielfach im Innern der Bank beobachtet wurde. Daß die Primärklüfte im wesentlichen durch das aufsteigende Wasser gebildet wurden, scheint mir vor allen Dingen daraus hervorzugehen, daß sich vielfach in der Tiefe kleinste Zuleitungsbahnen vereinigen und gemeinsam in die Primärklüfte einmünden.

Ganz ähnliche Verästelungen am Ende von Wasseraustrittsspalten sind kürzlich von H. Jüngst (1934, S. 18¹⁾) experimentell erzeugt worden. Möglicherweise fallen deshalb auch die Primärklüfte und die damit zusammenhängenden Erscheinungen unter den Begriff der Synärese.

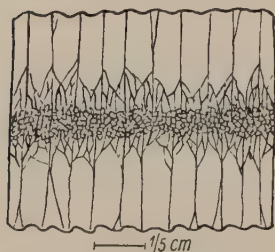


Abb. 30. Querschliff mit Primärklüften, Verästelungen und Gittertextur in normaler Anordnung.

Die Hauptwasserleitbahnen, also vor allem die Primärklüfte, sind bald durch Kalkspat ausgeheilt worden. Auch die feinen Verästelungen und die Gittertextur sind nur dort erhalten geblieben, wo sie sehr frühzeitig durch Kalkspat konserviert wurden. Meistens sind diese feinen Texturen verloren gegangen.

Der Erklärung der Primärklüfte durch Schrumpfungsvorgänge und Wasserabgabe bietet das in meinem Gebiet ausgeprägte Streichen der Lösungsrippeln nach den 3 Hauptrichtungen gewisse Schwierigkeiten. Ein eintrocknender Schlamm zeigt immer mehr oder weniger unregelmäßig verlaufende Schwundrisse. Diese müßten normalerweise auch bei einem erhärtenden Schlamm zu erwarten sein. Dieser Forderung wird nicht einmal die Gittertextur an den Enden der Primärklüfte gerecht, da auch sie ein gerichtetes Element (gleiche Streichrichtung wie die Primärklüfte) ist. „Durch Spannungsauswirkungen an raumschwündigen Stoffen“ im Sinne von A. Schwarz (1932) kann allerdings weder die Anordnung der Gabelung noch der gerichtete Verlauf der einfachen durchgehenden Klüfte erklärt werden.

Noch schwieriger wird das Problem durch den manchmal äußerst raschen Wechsel der Streichrichtung im Profil. So wurde einmal eine

¹⁾ Die Arbeit von H. Jüngst erschien nach Abschluß meiner Arbeit. Es handelt sich hier aber um lineare Wasserabzugskanäle. Morphologisch ähnliche, genetisch aber verschiedene Erscheinungen entstehen auch bei schnellem Absatz eines Sedimentes, verbunden mit Wasseraustritt (vgl. Twenhofel 1932, S. 680 und Taf. III Fig. 3).

sprunghafte Veränderung der Streichrichtung um 75^0 gemessen bei zwei unmittelbar aufeinander liegenden, nur durch einen dünnen Mergelbesteg getrennten Schichtflächen. Ähnliche Schwankungen in der Streichrichtung ließen sich in meinem ganzen Arbeitsgebiet feststellen, wenn auch meist nicht in dieser Schroffheit.

Die Ursachen für diese auffällige Ausrichtung der Primärklüfte und ihren Wechsel in der Senkrechten sind noch unbekannt. Die Sache ist noch geheimnisvoller, wenn man bedenkt, daß diese drei Hauptrichtungen dieselben Richtungen sind, die sich für die Meeresströmungen aus den Rinnen und Rippeln ergaben. Das legt anderseits den Gedanken nahe, hierin eine ursächliche Verknüpfung zu sehen. Man könnte also vermuten, daß die Meeresströmungen irgendeinen richtenden Einfluß auf den Verlauf der Primärklüfte ausgeübt hätten. Merkwürdigerweise treffen wir dieselben Richtungen auch bei der Sigmoidalklüftung wieder, ohne daß auch hier bis jetzt ein einleuchtender Zusammenhang sichtbar würde.

Ebenso ungeklärt bleibt auch die Frage nach der Bildungstiefe der Primärklüfte. Falls es sich hierbei wirklich um die Erscheinung der Synärese handeln sollte, wäre weder Trockenfallen des Sedimentes noch aber Belastungsdruck durch das Hangendsediment Voraussetzung. Vielmehr würde sich die Wasserabgabe ganz spontan mit dem Altern des Sedimentes ohne äußeren Einfluß einstellen.

Keinesfalls läßt sich die Auffassung von A. Schad (1932) aufrecht erhalten, der die „Wellenstreifen“ als die von der Verwitterung herausgearbeiteten Unstetigkeitsflächen betrachtet, die entweder durch submarine Gleitungen oder aber durch tektonische Beanspruchung entstanden seien.

Schad sah sich zu dieser Annahme vor allen Dingen veranlaßt, weil die Richtung der „Wellenstreifen“ eine auffällige Übereinstimmung zu den tektonischen Kluftsystemen aufweist. In der Tat habe ich, wenn auch äußerst selten, Oberflächenformen gefunden, die mit den Lösungsrippeln eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen und auf die von Schad erkannte Weise entstanden sein mögen. Bei genauer Untersuchung, besonders im Anschliff, zeigen sie jedoch grundsätzliche Unterschiede gegenüber den Lösungsrippeln. Sie besitzen dagegen eine große Ähnlichkeit mit Haarklüften, die lange Zeit der Verwitterung ausgesetzt waren.

Gegen die Annahme einer tektonischen Entstehung der Primärklüfte spricht vor allem ihre Bildung in einem sehr frühen Zeitpunkt der Diagenese, als sich das Sediment noch im plastischen Zustand befand. Auch die Verästelung und Gittertextur sind tektonisch schwer vorstellbar. Am deutlichsten wird der Unterschied, wenn man die Primärklüfte mit den schnurgeraden, zweifellos tektonischen Haarklüften vergleicht.

3. Sigmoidalklüftung.

Eine dem Wellenkalk besonders eigentümliche Erscheinung ist die Sigmoidalklüftung oder Querplattung. Die Sigmoidalklüftung wurde in meinem Arbeitsgebiet nur an plattigen Kalkmergeln und Flaserkalken beobachtet. Das Vorkommen beschränkt sich hauptsächlich auf die untersten Schichten des unteren Wellenkalkes (ca. 4 m über dem Grenzgelbkalk) und auf die obere Abteilung des oberen Wellenkalkes ($s-\sigma_3$) und den Orbicularisschichten. Beobachtet wurde ein Vorkommen im Liegenden der Konglomeratbank β , drei Vorkommen im Liegenden von τ_1 und vier Vorkommen zwischen τ_1 und τ_2 .

Das Streichen der Klufachsen gibt das Diagramm (Abb. 31) wieder. Es wurden auch hier wieder die N 10° E- und die N 50° W-

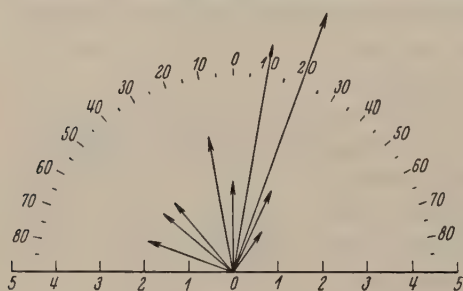


Abb. 31. Achsenstreichen der Sigmoidalklüfte (korrigierte Werte).

Richtungen angetroffen, dagegen wurde die Richtung N 60° E nicht in meinem Gebiet beobachtet. Erklärungsversuche haben W. Frantzen (1892), R. Wagner (1897), O. M. Reis (1909) und F. Lotze (1932, S. 300) gegeben.

Um die Frage nach der Entstehung der Sigmoidalklüftung zu klären, habe ich versucht, auf experimentellem Wege eine Lösung zu finden. Zu diesem Zwecke habe ich Zement-Rohmehl mit Wasser zu einer zähplastischen Masse vermischt und leicht gepreßt, so daß sie, ohne zu zerfallen, leicht geschnitten werden konnte. In regelmäßigen Abständen wurde der Kuchen querschnitt, die Schnittflächen mit roter Farberde gefärbt und wieder zusammengesetzt. Die so behandelte Masse wurde von oben stark gepreßt und dann in mehrere Längstreifen geschnitten. Die durch Bolus gefärbten Schnittflächen zeigten im Profil eine den Sigmoidalklüften konforme Durchbiegung. Die in den Fig. 4 und 5 der Tafel IV gestrichelten Querlinien geben die übertragenen Werte wieder. Bei dem ersten Versuch (Tafel IV Fig. 4) wurde dem Sediment die Möglichkeit gegeben, nach beiden Seiten auszuweichen, beim zweiten Versuch (Tafel IV Fig. 5) nur nach einer Seite. Die Richtung der Pfeile gibt das Ausweichen des Sedimentes an. Zum Vergleich zeigt Fig. 6 auf Tafel IV eine Sigmoidalklüftung aus der Schaumkalkregion bei Karlstadt.

Genese: Die Lagerungsverhältnisse, Übergänge und die Textur verhelfen zur Klärung des Problems. Das Liegende und Hangende

ler Bank mit Sigmoidalklüftung besteht meist aus dem gleichen Material. Die Mächtigkeit der sigmoidgeklüfteten Bänke betrug zwischen 4 und 18 cm. Gewöhnlich erfaßte die Sigmoidalklüftung die ganze Schicht. Es wurde im Gelände aber auch Sigmoidalklüftung angetroffen, die nur einen Teil der Schicht erfaßten. Fig. 6 auf Tafel IV zeigt einen Ausschnitt einer solchen Bank.

Der Querschliff (Tafel IV Fig. 6) einer Sigmoidalklüftung zeigt den von Lotze (1932, S. 301) erwähnten bogenförmigen Verlauf sehr deutlich. Abb. 32 zeigt das treppenförmige Absetzen an der Hangendpartie. Am Handstück erkennt man deutlich die Differentialbewegung der einzelnen Teilchen.

Die Sigmoidalklüftung ist durch Pressung des überlagernden Sedimentes zu erklären. Die Liegend- und Hangendschichten besaßen eine größere Festigkeit, während die bewegte Schicht noch plastischer war. In dieser mobileren Schicht wurde der vertikale Druck in horizontale Bewegung umgesetzt. Daß die Bewegung weder durch subaquatische Rutschungen, noch durch stärkere Strömung oder hohen Wellengang, am wenigsten aber durch seismische Fluten hervorgerufen wurde, beweist der Verband mit den Liegend- und Hangendschichten. Absolut unmöglich dürfte die Erklärung durch die erwähnten Faktoren bei diesen Sigmoidalklüften sein, die, wie Fig. 6 auf Tafel IV zeigt, nur einen Teil der Bank betroffen haben. Mit Lotze stimme ich soweit überein, daß Bewegung des noch plastischen Materials die Sigmoidalklüftung verursachte. Für den plastischen Zustand spricht die Verbiegung der Klüfte, die verschieden gerichtet sein kann. Ferner beweist das Fehlen jeder Störung der Liegend- und Hangendpartien den plastischen Zustand. Jede tektonische Beanspruchung hätte auch in den umgebenden Schichten irgendwelche Zeugen hinterlassen. Zum mindesten aber müßten die Schichten, in denen Sigmoidalklüftung auftritt, völlig von ihr betroffen sein.

Zu erklären bleibt auch bei der Sigmoidalklüftung die Konstanz der Streichrichtung in ein und derselben Schicht auf große horizontale Erstreckungen. Wie erwähnt, fallen auch hier die Haupttrichtungen mit denen der Strömung zusammen. Welche Kräfte es waren, die dem Belastungsdruck den richtenden Einfluß verliehen, ließ sich nicht feststellen.

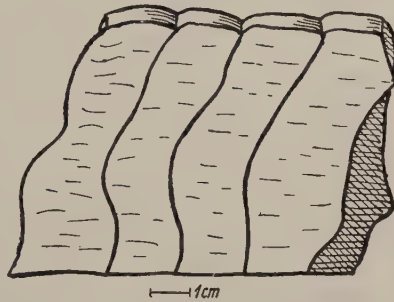


Abb. 32. Querschliff. Treppenförmiges Absetzen der Sigmoidalklüfte gegen die Hangendschicht.

Zusammenfassung von I. und II.

1. Schrägschichtung, Rinnen und Kreuzschichtung werden durch Strömung erklärt. Es handelt sich um ähnliche Vorgänge, wie sie rezent an den Prielen beobachtet werden. Die Bildungstiefe war seichtes Wasser, eventuell Watten. Ob Gezeiten mitspielen, ließ sich nicht einwandfrei feststellen.
2. Bei Bankteilung der Leitbänke, insbesondere der Konglomerat- und Schillbänke sind die Zwischenlagen durch lokale Bodenbewegungen (Senkungen) oder Strömungsunterschiede entstanden.
3. Gleitfaltung wird häufig durch Böschungsrutschungen an Rinnen hervorgerufen. Die Richtung des Abgleitens steht dann senkrecht zu den Rinnenachsen. Sie können aber auch sonst sogar auf waagerechter Unterlage auftreten. Hierbei können Formen entstehen, die leicht mit Lösungsrippeln und Rippelmarken verwechselt werden. Auf gleiche Weise entstehen Linsen, wenn das abgerutschte Sediment nicht mehr mit der „Schwesterschicht“ in Verbindung steht.
4. Unter den Rippelmarken werden sowohl symmetrische Groß- und Kleinrippeln wie unsymmetrische Strömungsrippeln unterschieden.
5. Die Konglomerate werden in 3 Typen untergeteilt. Die einen bestehen aus Geröllen, die vor ihrer Aufarbeitung schon relativ stark „verfestigt“ und „erhärtet“ waren. Der zweite Typus der Konglomeratkalke ist durch Aufarbeitung von noch unerhärtem, d. h. mehr oder weniger zähplastischem Sediment entstanden. Die dritte Gruppe bilden die aus kristallinen Schillkalken bestehenden „Blockgerölle“.
6. Die meisten Texturererscheinungen des Wellenkalkes beweisen, daß zeitweise beträchtliche Strömung geherrscht hat. Als Ursache der Strömung kommen vielleicht Gezeiten in Betracht, wenn man sie auch nicht einwandfrei nachweisen kann. Ferner kann man durch Windstau verursachte Strömung zur Erklärung der Erscheinungsformen heranziehen.
7. Die Richtung der Strömung konnte aus der Anordnung der Rippelmarken und den eingeregelter Dentalien entnommen werden. Die Hauptrichtungen in meinem Arbeitsgebiet sind in allen Horizonten dieselben und verlaufen von: N 60° W nach S-E, N 20° W nach S-E, N 40° E nach S-W und in einigen Fällen annähernd von W nach E.
8. Absolute Zahlenwerte für die Setzung und die Erhärtungsgeschwindigkeit der Sedimente konnten nicht ermittelt werden.
9. Unter Lösungsrippeln werden alle mehr oder weniger symmetrischen Rippeln verstanden, die mit sog. Primärklüften verknüpft sind. Die Bildung der Primärklüfte wurde auf Schrumpfen des Sedi-

menten und Wasseraustritt zurückgeführt. Die Spalten wurden nachträglich durch Kalkspat ausgefüllt. Diese ausgeheilten Klüfte sind durch die Verwitterung schwerer angreifbar als das übrige Gestein und bleiben als Grate stehen. Die Lösungsrippeln wurden während der Frühdiagenese gebildet.

10. Die Sigmoidalklüfte wurden mit Lotze (1932) durch Differentialbewegung der kleinsten Teilchen in noch unerhärtetem Sediment erklärt. Die Ursache ist vornehmlich der Belastungsdruck, der das zwischen zwei bereits verfestigten Schichten eingebettete mobilere Sediment zu Bewegungen zwang. Es bleibt aber hier noch die Richtungskonstanz der Querplattung zu erklären.
11. Durch Anschliffe wurde die zeitliche Verschiedenheit der Klüfte festgestellt. Zuerst traten die Primärklüfte auf. Sie werden von den Haarklüften durchkreuzt, die selbst verschiedenen Alters sind und verschiedene Streichrichtungen haben können. Sämtliche Klüfte verlaufen bei einer mehr oder weniger großen Streuung nach den drei Hauptrichtungen: N 50° W, N 10° E und N 70° E.

III. Die Gesteinstypen des Wellenkalkes und ihre Genese.

Im folgenden Kapitel wird der Chemismus, der Habitus und die Genese der Wellenkalkgesteine erläutert. Die Analysen sollen einen zweifachen Zweck erfüllen. Die Fragestellung lautete: 1. Lassen sich auf Grund chemischer Analysen wohlbegrenzte Gesteinstypen feststellen? 2. Inwieweit lassen sich auf Grund chemischer Untersuchungen über die Genesis Aussagen machen?

Zu diesem Zwecke wurden die schon makroskopisch erkennbaren Gesteinstypen und die wichtigsten Leitbänke chemisch untersucht.

A. Chemismus der einzelnen Gesteinstypen.

Allgemeiner Teil. Um die Abhängigkeit der Gesteinstypen von der stofflichen Zusammensetzung möglichst vollständig zu erfassen, wurden die Proben auf folgende Stoffe hin analysiert: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , SO_3 , H_2O und Bitumen. Bei einigen Proben wurde ein Sr- und Ba-Gehalt ermittelt. Leider ließ sich eine Untersuchung auf Bor aus technischen Gründen nicht vornehmen.

Zum Verständnis bei der Auswertung sei darauf hingewiesen, daß die Substanz mit Na_2CO_3 aufgeschlossen wurde. Der Nachteil dieser Methode, der vielleicht durch das Fehlen der Angabe eines in HCl unlöslicher Rückstandes entsteht, wird einerseits durch die größere Genauigkeit wettgemacht, anderseits erhält man den Rückstand bei der

Bestimmung des CO_2 und kann diesen zur mikroskopischen Untersuchung verwenden. Dadurch gewinnt man eine Übersicht über die allochthonen Mineralien.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Genese und Bitumen eines Gesteines aufzudecken, wurde der Gehalt der Probe auf Kohlenwasserstoffe hin untersucht. Da der Begriff Bitumen auch heute noch verschieden gebraucht wird, sei folgende, nur für meine Untersuchung geltende Definition gegeben: Bitumen sind die organischen Stoffe, die sich aus feinst gepulverter, frisch bereiteter Probe mit Hilfe konstanter Mengen von Petroläther, Chloroform und Alkohol bei bestimmter Temperatur und festgelegter Zeit ausziehen lassen.

Für die Einteilung der Gesteine des Wellenkalkes erwies sich die Tonkomponente als ausschlaggebend. Durch den Sodaauflösung wurde das Al_2O_3 in der Gesamtheit ermittelt, d. h. nicht nur die Tonsubstanz, deren mineralogische Stellung ich nicht genau untersucht habe, sondern auch die Feldspäte und Glimmer bestimmen mit den Aluminiumgehalt. Da eine Trennung nach den einzelnen Quellen nicht möglich war, so berechnete ich die Tonkomponente aus dem Gesamtaluminium unter der Annahme, daß das Aluminium durchweg in der Form des Tonminerals „Kaolin“ (was in Wirklichkeit im Muschelkalk nicht der Fall ist) an SiO_2 gebunden sei. Die dadurch entstehende Ungenauigkeit ist aber bei weitem nicht so groß, wie es den Anschein hat. Es hat sich gezeigt, daß bei annähernd doppelt vorhandener Menge an Feldspat gegen Ton ein Fehler von nur maximal $+10\%$ Tonsubstanz auftritt. Daß selbst ein solcher Prozentsatz bei den Gesteinen des Wellenkalkes keine stärkere Verfälschung der Resultate ergibt, erklärt sich aus dem geringen Prozentsatz des Tongehaltes überhaupt.

Da der Ton aus dem Gesamtaluminium berechnet ist, somit nur einen fiktiven Wert besitzt, setze ich den errechneten Wert nicht schlechthin dem „Tone“ gleich, sondern bezeichne ihn als „Tonfaktor“.

Spezieller Teil. Einteilung der Gesteinstypen. Die Gesteine des Wellenkalkes und des unteren Anhydrites lassen sich nach ihrer chemischen Beschaffenheit in 3 Gruppen einteilen: 1. Kalke mit Spuren von Ton; 2. schwachtonige Kalke; 3. stärker tonige Kalke.

Bestimmend für die Zugehörigkeit eines Gesteines zu einer der angeführten Gruppe ist der Tonfaktor.

Da diese Trennung allein nach dem Tonfaktor nicht genügt, sondern nur zu einer Grobeinteilung verhilft, so müssen wir weitere charakterisierende Faktoren zu einer Unterteilung benützen. Dazu verhelfen uns die Verhältnisse von Ca/Mg , des Gesamteisens/ Fe^{II} und der Gehalt an Quarz. Gesteine, deren MgO -Gehalt 5% übersteigt, werden als „magnesiareich“ bezeichnet. Übersteigt der MgO -Wert 15% , so kann man sie wohl als „dolomitisch“ ansprechen. Es sei aber aus-

drücklich vermerkt, daß absolut reine Dolomite, das sind Gesteine, die dem Mineral „Dolomit“ entsprechen, im Wellenkalk und unteren Anhydrit meines Gebietes nicht vorhanden sind. Gesteinstypen, die einen höheren Gehalt an SiO_2 (Quarz) als 15% besitzen, werden unter „sandige“ Kalke zusammengefaßt. Das Verhältnis der Summe $= \text{S Fe} : \text{Fe}^{\text{II}}$ spielt für die Beurteilung der Kalke insofern eine wichtige Rolle, als dadurch gewisse Unterscheidungen möglich sind. Es sei hier bemerkt, daß für die Beurteilung nicht einfach der Prozentgehalt an FeO der Analyse in Betracht gezogen werden darf, sondern nur das Verhältnis des $\text{S Fe} : \text{Fe}^{\text{II}}$. Die Berechnung geschieht nach dem Verhältnis: $\text{S Fe} - \% : \text{Fe}^{\text{II}} - \%$ $= 100 : x$.

Betrachtet man in der beigelegten Tabelle und verändert sie untereinander Grenzwerte. Diese

die jeweiligen Werte

Tabelle und verändert, so findet man Schwankungen kön-

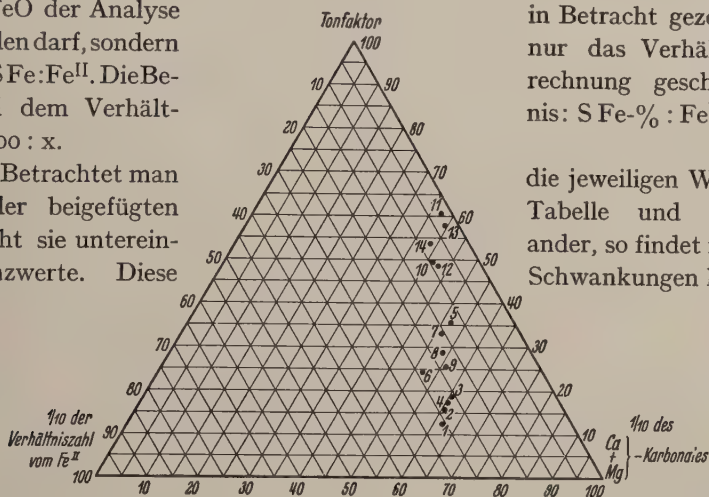


Abb. 33. Anordnung der Gesteinstypen auf Grund der Summe der Mittelwerte der Karbonate, des Verhältnisses des Gesamteisens zu Fe^{II} und des Tonfaktors ($\frac{1}{10}$ Karbonate + $\frac{1}{10}$ $\text{S Fe} : \text{Fe}^{\text{II}}$ + Tonfaktor = 100). 1 = Blaukalk, 2 = kristalliner Kalk, 3 = Konglomeratkalk, 4 = Plattenkalk, 5 = Flaserkalk, 6 = Wulstkalk, 7 = Bastard, 8 = Dolomit, 9 = sandiger Kalk, 10 = normaler Kalkmergel, 11 = Mg-reicher Kalkmergel, 12 = Grenzgelbkalk, 13 = Ockermergel, 14 = Orbicularismergel.

nen bei den einzelnen Stoffen sehr verschieden sein. Im allgemeinen gilt, daß die wichtigsten und den Typus eines Gesteines bestimmenden Stoffe nicht zu sehr schwanken, so daß eine Abgrenzung innerhalb einer gewissen Variationsbreite möglich ist.

Bringt man die Durchschnittswerte der Gesamtkarbonate, die Verhältniszahl für Fe^{II} und der Tonkomponente miteinander in Beziehung, derart, daß man $\frac{1}{10}$ des Karbonatgehaltes + $\frac{1}{10}$ der Verhältniszahl des Fe^{II} + Tonkomponente gleich Hundert setzt und trägt die erhaltenen Werte für die einzelnen Faktoren im Osanschen Dreieck auf, so erkennt man deutlich die 3 Gruppen (Abb. 33). (Die Division des Karbonatgehaltes und der Verhältniszahl des Fe^{II} durch 10 wurde deshalb vorgenommen, um nicht unverhältnismäßig große Werte einzzeichnen zu müssen.)

Es hat sich bei den normalen Kalkmergeln und dem Grenzgelbkalk gezeigt, daß eine absolut scharfe Trennung nach dem festgelegten Prozentgehalt an Ton nicht durchführbar ist. Man wird vielmehr gezwungen sein, bei der Einstufung eines Gesteines die Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Analysen zu nehmen. Im allgemeinen dürfte eine Variationsbreite von 1% gegenüber den fixierten Werten durch die Untersuchungen gerechtfertigt sein.

Auf Grund des Chemismus läßt sich die durch den Habitus vorgezeichnete Einteilung der Wellenkalkgesteine aufrecht erhalten. Die chemische Untersuchung hat ferner ergeben, daß nur die Resultate einer Analyse in strittigen Fällen die Entscheidung für die sichere Einstufung eines Gesteines in die eine oder andere Klasse bringen kann. Ein Beispiel dafür sind die Plattenkalke, die ihrem Habitus nach fälschlicherweise oft zu den „stärker tonigen Kalken“ gestellt wurden, während sie tatsächlich zu den „Kalken mit Spuren von Ton“ gehören.

Die folgenden Tabellen geben die Durchschnittswerte¹⁾ der einzelnen Gesteinstypen an.

Tabelle 1. I. Kalke mit Spuren von Ton.

	Blaukalk	krist. Kalk	Kon- glomerat- kalk	Platten- kalk
Anzahl der Analysen	6	23	2	1 (1) ²⁾
	%	%	%	%
SiO ₂	1,63	2,50	5,04	6,40
Si ^{III} ³⁾	2,09	2,23	2,41	2,88
Al ₂ O ₃	0,76	1,02	1,12	1,03
Fe ₂ O ₃	0,85	0,76	0,86	1,26
FeO	0,46	0,40	0,39	0,59
CaO	50,81	50,51	47,65	47,91
MgO	1,42	0,98	1,90	2,31
Alk	1,07	1,29	1,18	1,51
P ₂ O ₅	0,25	0,18	0,03	0,04
SO ₃	1,00	0,92	0,85	1,23
Bitumen ⁴⁾	364	332	204	897
Karbonate	92,65	90,84	88,46	87,83
S Fe : Fe ^{II} = 100	39	35	31	32
Tonfaktor	1,94	2,34	2,72	2,52

¹⁾ Die Durchschnittswerte wurden aus den von mir im Geol. Institut Würzburg angefertigten Analysen berechnet (vgl. die am Schluß beigefügten Tabellen).

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl von Überschlagsanalysen an. Durch diese Analysen wurden nur die Mengen von Si, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Ca, Mg, Alk und CO₂ festgestellt.

³⁾ Si^{III} = die Summe der 3 wertigen Elemente (Fe₂O₃ + FeO [umgerechnet auf Fe₂O₃] + Al₂O₃ + TiO₂ + MnO₂).

⁴⁾ Die Werte von Bitumen sind mit 10⁻⁵ zu multiplizieren. Fehlergrenze bei der Bitumenbestimmung ± 6%.

Tabelle 2. II. Schwachtonige Kalke.

	Flaserkalk	Wulstkalk	Bastard	Dolomit	Sandiger Kalk
Anzahl der Analysen	3 %	3 %	1 (3) %	4 %	3 %
SiO ₂	4,13	4,79	4,86	5,54	19,44
SIII	4,73	3,40	4,79	3,31	4,34
Al ₂ O ₃	2,05	1,68	2,32	1,84	1,57
Fe ₂ O ₃	1,69	1,18	1,97	1,42	1,98
FeO	0,54	0,55	0,46	0,58	0,28
CaO	48,11	49,64	38,31	27,28	35,22
MgO	0,98	1,48	9,31	19,11	2,03
Alk	1,16	1,19	1,03	1,13	1,82
P ₂ O ₅	0,12	0,36	0,67	0,39	0,07
SO ₃	1,55	1,70	0,65	0,59	2,06
Bitumen	527	282	1064	472	380
Karbonate . . .	78,76	86,58	87,80	88,05	70,75
S Fe : FeII = 100	22	40	26	29	14
Tonfaktor . . .	6,11	4,09	5,66	4,06	3,83

Tabelle 3. III. Stärker tonige Kalke.

	normale Kalkmergel	Mg-reiche Kalkmergel	Grenzgelbkalk	Ockermergel	Orbicularismergel
Anzahl der Analysen	3 %	2 %	2 %	2 %	4 %
SiO ₂	4,77	6,87	12,38	14,40	10,18
SIII	6,19	6,96	5,93	7,63	6,51
Al ₂ O ₃	4,00	4,85	3,79	4,93	4,52
Fe ₂ O ₃	2,78	1,28	1,59	2,50	2,01
FeO	0,41	0,16	0,34	0,12	1,36
CaO	46,77	36,40	36,40	31,42	26,05
MgO	1,64	7,77	7,02	8,09	17,93
Alk	0,94	1,12	0,89	0,96	1,40
P ₂ O ₅	0,32	0,29	0,31	0,29	0,26
SO ₃	0,80	1,87	0,53	1,40	0,92
Bitumen	420	397	490	380	283
Karbonate . . .	85,23	80,68	78,53	75,90	80,60
S Fe : FeII = 100	17	6	18	5	16
Tonfaktor . . .	9,77	11,85	9,24	12,04	11,01

Charakteristik der Gesteinstypen.

Sämtliche Gesteine des Wellenkalkes besitzen im unverwitterten Zustand eine mehr oder weniger tiefblaue Farbe. Beim Anschlagen des unverwitterten Gesteines tritt der charakteristische Geruch der sog. „Stinkkalke“ auf, der auf polymerisierten H₂S zurückzuführen ist (Dölter 1912, S. 284). Über die Mineralführung vgl. man: Liebetrau (1890) und H. Fischer (1910).

Kalke mit Spuren von Ton.

1. Die Blaukalke kommen in zwei Typen vor: a) Der dichte Blaukalk ist verwittert stahlblau und von feinem Korn. Er bildet horizontbeständige Bänke und weist keine Texturen auf. b) Der spätige Blaukalk besitzt die gleiche Farbe, aber die einzelnen Kalkspatindividen sind makroskopisch erkennbar. Er bildet keine durchgehende Bänke und tritt oft an die Stelle von kristallinem Kalk.

2. Die kristallinen Kalke verwittern rostbraun und sind alle mehr oder weniger Schill- oder Bruchschillbänke. Entweder bilden sie mächtige Leitbänke oder linsenförmige Einschaltungen.

3. Die Konglomeratbänke treten im unteren Wellenkalk auf. Sie bestehen meist aus Blaukalkgeröllen, seltener aus Plattenkalkgeröllen.

4. Die Plattenkalke verwittern hellgrau. Sie haben meist eine große Horizontbeständigkeit. Texturen sind selten zu beobachten.

Schwachtonige Kalke.

5. Die Flaserkalke verwittern hellgrau. Sie besitzen eine wellige Textur, längerer Zeit der Verwitterung ausgesetzt, zerfallen sie in mehr oder weniger kleine Kalkbrocken von ellipsoidischer Form.

6. Die Wulstkalke sind verwittert stahlblau. Sie zerfallen in unregelmäßige Knauern.

7. Die Bastarde verwittern hellgelb. Auffallend ist ihr stellenweise großer Reichtum an Knochen, Zähnen und Schuppen. Sie bekamen ihren Namen wegen der Untauglichkeit zum Brennen. Sie kommen nur in den Orbicularisschichten vor.

8. Die Dolomite verwittern braun. Sie gehören zum mittleren Muschelkalk.

9. Die sandigen Kalke verwittern hellgelb. Sie treten nur im südöstlichen Teil meines Arbeitsgebietes im unteren Wellenkalk auf.

Stärker tonige Kalke.

10. Die normalen Kalkmergel verwittern hellgrau. Sie sind besonders durch die Texturen (Rinnen usw.) ausgezeichnet, die durch die Strömung verursacht wurden. Zu ihnen zählen auch die konglomeratischen Mergel, deren Gerölle aus noch zähplastischem Material bestehen.

11. Die Mg-reichen Kalkmergel gleichen den normalen Kalkmergeln. Sie sind beschränkt auf die Zone zwischen der letzten Schaumkalkbank und den Orbicularismergeln.

12. Der Grenzgelbkalk verwittert ockerig, bildet aber im Gegensatz zu den Ockermergeln mehr oder weniger dichte, feste Bänke.

13. Die Ockermergel verwittern dunkelgelb bis braun. Sie sind beschränkt auf die Röt-Wellenkalkgrenze.

14. Die Orbicularismergel verwittern gelb. In ihren stratigraphisch tieferen Lagen weisen sie dieselben Texturen wie die normalen Kalkmergel auf. In den höheren Zonen sind sie ebenplattig entwickelt.

Bildungsraum der Wellenkalkgesteine.

Der wechselnde Gesteinsaufbau des Wellenkalkes ist von verschiedenen Autoren auf verschiedene Wassertiefe zurückgeführt worden. Man bemühte sich, den Bildungsraum, d. h. die relative Wassertiefe, in der die Gesteine entstanden, zu ermitteln und stellte Flachwassersedimente solchen Gesteinen gegenüber, die in größerer Wassertiefe entstanden sein sollten. Die natürliche Folge war die Annahme von

dauernden Oszillationen, denen der Meeresboden unterworfen war und die sich in dem Sedimentwechsel widerspiegeln sollten. Am extremsten ist diese Ansicht von Ph. Herbig (1931) vertreten worden. Besteht diese Annahme für das Wellenkalkmeer zu Recht? Ich möchte dieser herrschenden Auffassung eine andere Ansicht gegenüberstellen, die sich mir im Laufe meiner Untersuchung aufgedrängt hat. Ich möchte glauben, daß die Verschiedenartigkeit der Gesteine nicht eine Folge von verschiedener Wassertiefe ist, sondern lediglich das Ergebnis verschieden gearteter Umlagerungs- und Aufarbeitungserscheinungen. Nach meiner Auffassung sind alle Wellenkalkgesteine bei etwa gleicher geringer Wasserbedeckung entstanden. Das bei ungestörter Sedimentation entstehende Gestein ist der Blaukalk. Ihm fehlt jede Spur von Aufarbeitung und Umlagerung. Wurde der Blaukalk später wieder aufgearbeitet, so entstanden je nach dem Grad seiner Verfestigung und der Stärke der Aufarbeitung verschiedene Gesteine: Plattenkalke, Kalkmergel und Konglomerate. Alle diese Gesteine gehen zuletzt auf das Muttergestein, den Blaukalk, zurück und sind von ihm unterschieden durch den stärkeren Grad der Aufarbeitung, der sich im Chemismus widerspiegelt und sich deutlich in den Texturen kennzeichnet. Die Schillkalke nehmen vielleicht eine Sonderstellung ein.

B. Beziehung zwischen Chemismus und Genesis.

Die Hauptaufgabe der chemischen Untersuchung war, die Frage zu entscheiden, ob und inwieweit die stoffliche Zusammensetzung eines Gesteines in Beziehung zu seiner Genesis gebracht werden kann.

Da die Untersuchungen sich nur auf den Wellenkalk erstreckten, so gelten die Folgerungen in erster Linie nur für ihn.

Die Frage zu entscheiden, ob über die Genesis eines Gesteines auf Grund chemischer Analysen sichere Aussagen gemacht werden können, ist in erster Linie abhängig von der Kenntnis der Bedingungen, unter denen ein Sediment zur Ablagerung gekommen und welchem weiteren Verlauf es unterworfen war. Erst wenn die allgemeinen Bedingungen der Sedimentierung bekannt sind, ist es möglich, die Analysenresultate zu deuten. Denn die chemische Analyse gibt die stoffliche Zusammensetzung eines Gesteines in seinem uns heute vorliegenden Zustand wieder. Die Zusammensetzung eines Gesteines aber ist abhängig: 1. von den primären Sedimentationsbedingungen (einschließlich der späteren Aufarbeitungen); 2. von den diagenetischen Veränderungen.

Im Gegensatz zu den Erstarrungsgesteinen, die in ihrer stofflichen Zusammensetzung, Struktur und Textur von rein physikalisch-chemischen Gesetzen abhängig sind, werden die Sedimente in ihren Eigenschaften durch das zufällige Zusammentreffen chemischer sowie physikalischer, aber auch physiologischer Faktoren bestimmt (vgl.

Wattenberg 1933). Wenngleich der Ablauf der Sedimentation bei den jeweils herrschenden Bedingungen gesetzmäßig vor sich geht, so ist das Zusammentreffen der Einzelfaktoren für die jeweils herrschenden Bedingungen von vielen Zufälligkeiten abhängig. Dadurch können in der stofflichen Zusammensetzung Verschiedenheiten entstehen, durch die die einzelnen Gesteinstypen charakterisiert sind. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß durch mehrere verschiedenartige Faktoren bei der Sedimentation das gleiche Gestein entsteht.

Daraus ergibt sich: Es ist nicht möglich, direkte Schlüsse für die Genesis eines Gesteines ausschließlich auf Grund chemischer Analysen zu ziehen.

Man wird die Ergebnisse der chemischen Analyse nur zur Ergänzung des auf anderer Weise gewonnenen Bildes verwenden können.

Die Aussagekraft ist bei den einzelnen Analysenwerten verschieden. Sie ist abhängig von der Stabilität der zugrunde liegenden Verbindungen.

Immerhin lassen sich einige Beziehungen zwischen dem Chemismus und dem Werdegang einzelner Wellenkalkgesteine erkennen. Zu diesen gehören vor allem die Kalke an der Grenze Röt-Wellenkalk und Wellenkalk-Anhydrit.

Die Grenzsichten zu Beginn und am Ende der Wellenkalkzeit zeigen durch einen hohen Quarz- und Mg-Gehalt andere Sedimentationsbedingungen als im übrigen Wellenkalk herrschte. Dabei ist der Mg-Gehalt über dem Schaumkalk höher als in den unteren Grenzsichten. Wir haben zur Bildungszeit des mittleren Muschelkalkes eine Verschärfung des ariden Klimas anzunehmen. Ähnliche Bedingungen mögen auch zur Bildungszeit des Grenzgelbkalkes geherrscht haben. Udluft (1931) verweist auf Grund der Untersuchungen von O. Baer (1923) vor allem auf den Kohlensäurepartialdruck als den wichtigsten Faktor der Dolomitisierung. Dieser aber ist in erster Linie abhängig vom Klima. Zu ähnlichen Resultaten kommt auch Wattenberg (1933, S. 129).

Man könnte für den Mg-Reichtum der Wellenkalkgesteine auch sekundäre Auslaugung verantwortlich machen. Dagegen aber spricht die Struktur der Gesteine, die durch die Auslaugung wahrnehmbare Veränderungen erfahren haben müßte. Ferner ist nicht einzusehen, warum die Auslaugung sich gerade auf diese ganz bestimmten Horizonte beschränkt haben sollte. So müßten wir in der Grenzgelbkalkzone Übergänge zum Hangenden feststellen können. Eine Überschlagsanalyse der hangenden Kalkmergel zeigt aber bereits einen den übrigen Kalkmergeln gleichen Wert von 2,3% MgO.

Vergleicht man die Analysenresultate der einzelnen Bänke in den Profilen bei Gambach, Karlstadt und Böttigheim, so findet man, daß die Proben von Böttigheim im allgemeinen viel reicher an allochthonem

Material sind als die der anderen Orte. Vielleicht würde ein sehr dichtes Netz von durchanalysierten Profilen sichere Rückschlüsse auf die stoffliche Veränderung innerhalb des Gebietes zulassen. Unter keinen Umständen genügen wenige Profile, um daraus gesicherte paläogeographische Vorstellungen abzuleiten.

Zusammenfassung.

Die Arbeit bezweckt, auf Grund einer genauen Analyse gewisser sedimentpetrographischer Erscheinungsformen einen besseren Einblick in die Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes und damit allgemein in die ozeanographischen Verhältnisse des Wellenkalkmeeres zu gewinnen. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung der Groß- und Feintexturen der Wellenkalkgesteine. Besonderes Gewicht wurde auch auf die Erfassung gerichteter Elemente gelegt, die statistisch ausgewertet wurden.

Untersucht wurden im I. Teil folgende Primärserscheinungen: 1. Schrägschichtung, Kreuzschichtung und Rinnen, 2. Bankteilung, 3. Gleitfaltung, 4. Rippelmarken, 5. Konglomeratbildung, 6. Strömungsanzeichen, 7. Strömungsrichtungen. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlagen für die Beurteilung der Meerestiefe und für die Stärke und Richtung der Strömungen.

Der II. Teil befaßt sich mit den diagenetischen Erscheinungen. Hier wurde behandelt die Setzung und Erhärtung des Sedimentes, die Sigmoidalklüftung und die Lösungsrippeln. Neue Ergebnisse wurden gewonnen über die sog. „Wellenfurchen“, die ich als Lösungsrippeln bezeichne. Auf Grund der mikroskopischen Analyse von Anschliffen wurde der Nachweis geliefert, daß es sich um Schrumpfungsercheinungen mit Wasseraustritt handelt, die möglicherweise in den Rahmen der „Synärese“ fallen. Es reißen Klüfte auf, die von Kalkspat zementiert und von der Verwitterung als Kämme herauspräpariert werden.

Der III. Teil der Arbeit behandelt zusammenfassend die Gesteinstypen des Wellenkalkes auf Grund ihres Chemismus und ihrer strukturellen und textuellen Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung meines sehr verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. A. Wurm. Für die vielen Ratschläge und die rege Anteilnahme, mit der er den Verlauf meiner Arbeit maßgebend und weitgehend beeinflußt hat, danke ich ihm herzlich. Nicht minder Dank schulde ich Herrn Dr. F. Trusheim, Assistent am Geologischen Institut Würzburg, der mir aus dem reichen Schatz seiner sedimentpetrographischen Kenntnisse viele Anregungen und praktische Winke gab. Ebenfalls möchte ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Linck für die Aufnahme der Arbeit in dieser Zeitschrift danken.

I. Analysen vom Wellen-

Bezeichnung	SiO ₂	SiIII	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO
Ockermergel	13,46	7,98	4,64	3,30	—	0,02	0,04	31,45
Grenzgelbkalk	11,52	5,49	3,20	1,62	0,27	0,09	0,39	37,83
Konglomeratbank II.	5,24	2,35	1,18	0,82	0,32	0,09	0,06	47,69
Kristalline Bank	3,30	3,29	1,10	1,97	0,21	0,12	0,04	48,65
Plattiger Mergel	4,64	8,24	4,67	3,07	0,50	0,01	0,02	47,25
Kristalline Linse	7,01	2,07	0,86	0,56	0,38	—	0,27	48,40
Konglomeratbank α	3,39	3,68	1,91	1,15	0,62	0,01	—	48,78
Blaukalk	1,87	2,90	0,34	1,92	0,64	0,01	—	49,58
Konglomeratbank β	1,75	4,12	1,48	1,62	0,87	0,01	0,15	49,44
Konglomeratbank β	15,39	3,63	2,37	0,78	0,48	—	—	42,49
Wulstkalk	3,14	2,97	1,26	0,84	0,83	0,01	0,04	50,77
Terebratelbank τ_1	1,41	1,96	1,01	0,67	0,28	0,01	—	51,86
Terebratelbank τ_2	1,06	1,69	0,78	0,66	0,25	0,02	—	53,24
Welliger Mergel	4,87	5,52	3,85	1,29	0,38	0,03	—	48,22
Flaserkalk	4,02	3,95	2,47	1,03	0,45	—	—	49,33
Spiriferinenbank	1,88	2,53	1,61	0,58	0,34	0,01	—	51,21
Schaumkalkbank σ_1	1,59	1,16	0,25	0,62	0,29	0,01	—	53,75
Schaumkalkbank σ_2	4,15	1,10	0,18	0,59	0,33	0,01	—	50,67
Schaumkalkbank σ_3	5,41	1,68	0,74	0,93	0,35	0,02	0,01	51,23
Plattiger Mergel	9,78	—	4,43	1,67	0,29	0,04	—	36,10

II. Analysen des Steinbruches

Bezeichnung	SiO ₂	SiIII	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO
Wulstkalk	6,44	3,83	2,09	1,31	0,43	0,03	0,02	48,51
Blaukalk	1,43	1,36	0,49	0,42	0,45	—	—	52,94
Terebratelbank τ_1	1,03	1,77	0,67	0,73	0,37	0,02	—	50,71
Terebratelbank τ_2	1,74	2,31	0,74	0,91	0,66	0,03	0,01	49,35
Sandiger Kalk	19,68	4,70	1,62	2,70	0,38	0,03	0,04	36,85
	19,64	4,71	1,81	2,56	0,26	0,03	0,05	34,45
Flaserkalk	3,96	4,89	2,24	1,97	0,68	—	—	48,64
Plattenkalk	6,40	2,88	1,03	1,26	0,59	0,04	0,01	47,91
Spiriferinenbank	2,05	1,13	0,62	0,37	0,14	0,01	—	52,68
Schaumkalkbank σ_1	1,33	1,39	0,73	0,40	0,25	0,01	—	53,12
Schaumkalkbank σ_2	1,20	1,60	0,85	0,48	0,27	0,02	—	53,36
Schaumkalkbank σ_3	1,87	1,98	1,09	0,49	0,40	0,06	—	52,36
Plattiger Mergel	4,50	8,52	6,27	2,06	0,19	—	—	37,70
Bastard	4,86	4,79	2,32	1,97	0,46	0,02	0,02	38,31
Orbicularismergel	12,15	6,93	4,24	2,13	0,26	0,01	0,30	26,47
Dolomit-Linse	6,40	4,31	1,59	1,74	0,66	0,01	0,14	27,50
Orbicularismergel	9,30	5,82	4,00	1,54	0,26	0,01	0,02	25,61
Dolomit	3,37	3,33	1,10	1,65	0,58	0,01	—	28,42

kalk am Kalbenstein.

MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	Bitu- men o,00	Summe	Be- mer- kung
7,72	0,39	0,35	38,97	0,22	1,12	0,43	70,42	7,72	367	102,09	
6,21	0,54	0,43	36,31	0,33	0,42	1,11	67,52	12,18	472	100,51	
1,47	0,74	0,51	39,83	0,04	0,96	1,17	85,23	3,07	218	100,13	
0,97	1,01	0,73	39,24	0,26	1,12	1,13	86,79	2,05	131	100,08	
0,92	0,49	0,36	38,08	0,04	0,54	0,61	83,08	1,92	385	101,18	
0,46	0,78	0,39	39,18	0,58	0,78	0,43	86,14	0,94	327	100,08	
1,50	0,84	0,62	39,92	0,10	1,03	0,42	87,06	3,14	245	100,29	
0,39	0,98	0,48	39,70	0,50	1,47	0,38	89,31	0,82	171	98,26	
0,78	1,76	0,89	39,60	0,38	1,78	0,53	86,74	1,63	185	101,04	
0,84	0,67	0,31	34,01	0,12	1,64	0,26	75,70	1,74	683	99,46	
0,77	0,93	0,51	38,94	0,67	1,27	0,31	38,35	1,60	364	100,39	
0,62	0,89	0,54	41,43	—	1,54	0,27	92,72	1,30	218	100,53	
0,58	0,79	0,54	41,72	0,03	0,87	0,19	93,43	1,21	357	100,73	
0,93	0,69	0,28	37,34	0,48	1,07	0,60	84,55	1,94	487	100,00	
0,82	0,71	0,37	39,54	0,04	0,92	0,32	87,95	1,72	574	99,80	
1,19	0,74	0,48	41,49	0,47	0,22	0,21	90,84	2,49	709	100,43	
—	0,64	0,30	42,18	0,36	0,43	0,16	95,93	—	294	100,58	
0,58	0,84	0,56	41,55	0,10	0,63	0,18	88,73	1,21	328	100,37	
0,01	1,48	0,68	38,58	—	0,29	0,17	90,86	0,02	352	100,55	
7,64	0,69	0,33	36,66	0,32	1,81	0,28	64,42	15,98	406	99,00	

des Zementwerkes Karlstadt.

MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	Bitu- men o,00	Summe	Be- mer- kung
2,18	0,60	0,33	36,07	0,05	2,13	0,31	77,64	4,56	199	100,49	
0,72	0,14	0,09	42,02	0,08	1,01	0,24	94,39	1,50	686	100,24	
1,20	0,56	0,29	41,44	—	1,67	0,40	89,12	2,52	293	98,60	
1,31	0,65	0,36	41,57	0,05	1,57	0,41	87,66	2,75	396	99,34	
2,77	1,27	0,48	29,94	0,04	3,41	0,38	61,22	5,80	240	100,02	
3,32	1,26	0,48	30,45	0,04	3,33	0,36	61,47	6,95	213	100,78	
1,00	0,81	0,34	38,69	0,18	1,90	0,22	85,64	2,09	528	100,64	
2,31	1,04	0,47	37,60	0,04	1,23	0,64	82,33	5,50	897	100,57	
0,16	0,53	0,11	41,24	0,01	1,11	0,21	91,12	0,34	901	99,24	
1,57	0,49	0,27	41,04	—	0,94	0,31	90,35	3,29	543	100,47	
0,29	0,31	0,14	42,20	—	1,25	0,31	95,24	0,60	479	100,67	
0,64	0,59	0,27	41,78	—	0,50	0,34	93,35	1,39	301	100,39	
7,39	0,86	0,35	36,87	0,27	1,92	0,26	67,61	15,45	387	99,74	
9,31	0,73	0,30	40,02	0,67	0,65	0,20	68,33	19,47	1064	100,00	
15,63	1,03	0,68	35,81	0,37	1,01	0,43	43,85	32,69	261	100,52	
18,04	0,58	0,20	42,22	—	1,06	0,32	50,24	37,73	449	100,64	
18,74	0,75	0,53	38,84	0,08	0,60	0,25	44,26	39,19	301	100,53	
19,34	0,79	0,46	43,37	0,64	—	0,29	50,72	40,45	474	100,02	

BaO
2,72

III. Analysen des Wellenkalkes

Bezeichnung	SiO ₂	S ^{III}	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO
Ockermergel	15,34	7,27	5,21	1,86	0,20	0,03	0,07	55,97
Grenzelbkalk	13,24	6,37	4,37	1,54	0,42	0,04	0,04	34,86
Konglomeratbank II. . .	4,83	2,47	1,05	0,91	0,46	0,06	0,05	47,61
Kristalline Bank	2,97	3,42	0,97	1,32	1,06	0,02	0,07	50,06
Plattiger Mergel	3,83	5,29	4,03	1,14	—	0,12	0,12	45,51
Kristalline Linse	2,76	2,37	1,20	0,79	0,35	0,05	0,03	50,09
Konglomeratbank α . . .	2,87	2,36	1,02	0,88	0,42	0,08	0,04	49,17
Blaukalk	1,32	1,97	0,92	0,55	0,49	0,03	0,01	49,34
Konglomeratbank β . . .	1,85	3,49	1,21	1,43	0,76	0,04	0,09	48,19
Wulstkalk	4,27	6,14	4,35	1,41	0,38	—	—	47,16
Terebratelbank τ ₁	2,19	2,74	1,16	0,79	0,72	0,03	0,07	50,95
Terebratelbank τ ₂	2,37	2,33	1,28	0,62	0,39	0,03	0,04	50,43
Welliger Mergel	5,63	5,70	3,46	1,98	0,36	0,07	—	46,11
Flaserkalk	4,56	5,35	2,78	2,09	0,48	0,01	—	47,05
Spiriferinenbank	2,89	2,07	1,31	0,38	0,34	0,01	0,04	48,88
Schaumkalkbank σ ₁ . . .	2,47	1,21	0,28	0,66	0,26	0,01	0,01	52,76
Schaumkalkbank σ ₂ . . .	3,66	1,43	0,26	0,54	0,42	0,01	0,01	51,36
Schaumkalkbank σ ₃ . . .	1,63	2,63	1,54	0,65	0,38	0,04	0,06	50,86
Orbicularismergel	9,44	7,08	5,05	1,64	0,34	0,02	0,05	27,73
Dolomitische Linse	6,68	5,03	3,44	1,10	0,47	0,01	0,02	26,26
Orbicularismergel	9,88	6,21	4,75	1,13	0,29	0,03	0,04	24,39
Dolomit	5,68	3,04	1,23	1,19	0,62	0,02	—	26,83

Literaturverzeichnis.

- Andrée, K., Geologie des Meeresbodens, 2. Leipzig (Borntraeger) 1920.
- Beckenkamp, J., Über die geologischen Verhältnisse der Stadt Würzburg und der nächsten Umgebung von Würzburg. S.Ber. phys.-med. Ges. Würzburg, 1907.
- Doelter, C., Handbuch der Mineralchemie. 1. Dresden, Leipzig (Th. Steinkopf) 1912.
- Fischer, H., Beitrag zur Kenntnis der unterfränkischen Triasgesteine. Geogn. Jh. 21, 1908. München 1909.
- Frantzen, W., Untersuchungen über die Diagonalstruktur verschiedener Schichten mit Rücksicht auf die Entstehung derselben im Buntsandstein und über die Bewegungen zwischen Landfeste und Meer zur Zeit der Ablagerung des Muschelkalkes in Deutschland. Jb. preuß. geol. Landesanst. 13, (1892). Berlin 1893.
- Freyberg, B. v., Der Aufbau des unteren Wellenkalkes im Thüringer Becken. N. Jb. Min., Beil. Bd. 45, 1922.
- , Die Röt-Muschelkalkgrenze bei Eisfeld (Thüringen) und im Schalkauer Muschelkalkplateau. Geol. u. Paläont. Abh. N. F. 19, 1932.
- Genser, C., Zur Stratigraphie und Chemie des mittleren Muschelkalkes in Franken. Geol. u. Paläont. Abh. N. F. 17, 1930.
- Henkel, L., Beobachtungen über das Verhältnis des fränkischen unteren Muschelkalkes zum thüringischen. Z. deutsch. geol. Ges. 1902.
- , Studien im süddeutschen Muschelkalk. Z. deutsch. geol. Ges. 1904.
- , Über den Wellenkalk an der unteren Tauber. Z. deutsch. geol. Ges. 1907.

am Hirschberg bei Böttigheim.

MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	Bitu- men 0,00	Summe	Be- mer- kung
8,46	0,84	0,33	33,52	0,36	1,68	0,52	55,28	17,69	392	99,51	
7,83	0,43	0,17	35,80	0,29	0,63	0,99	60,99	16,37	507	99,03	
2,32	0,61	0,49	39,97	0,02	0,73	0,88	83,76	4,85	189	99,99	
0,63	0,91	0,64	39,17	0,18	1,47	0,73	86,87	1,34	128	100,20	
3,37	0,26	0,19	38,47	0,34	0,23	1,47	80,29	7,05	437	99,08	
1,47	0,76	0,30	39,00	0,28	0,67	0,86	89,36	3,07	311	98,61	
1,72	0,79	0,62	40,48	0,48	0,93	0,81	86,79	3,60	289	100,31	
3,32	0,76	0,48	42,06	0,34	0,12	0,69	87,70	6,94	221	100,43	
2,07	1,64	0,93	39,07	0,25	1,30	0,62	83,85	4,33	164	99,45	
1,01	0,63	0,48	38,11	0,04	0,83	0,71	83,05	2,11	337	99,39	
0,82	0,54	0,47	40,85	0,36	1,15	0,36	89,70	1,71	300	100,46	
1,40	0,61	0,53	41,10	0,47	0,96	0,41	89,02	2,01	352	100,64	
1,32	0,92	0,54	37,21	0,42	1,34	0,47	81,79	2,76	536	99,57	
1,12	0,71	0,57	37,84	0,39	1,82	0,31	86,17	2,37	479	102,25	
2,88	0,56	0,43	41,50	0,30	0,82	0,39	86,13	6,02	426	100,73	
0,21	0,59	0,32	40,85	0,31	0,40	0,30	93,45	0,44	256	99,43	
0,48	0,53	0,40	40,82	0,34	0,47	0,33	90,66	1,00	234	99,83	
0,76	0,83	0,69	39,91	0,11	1,25	0,34	90,03	1,59	282	99,05	
14,98	0,84	0,71	38,11	0,43	0,99	0,27	48,66	31,33	267	100,60	
19,32	0,46	0,31	41,73	0,20	1,21	0,31	44,62	40,40	486	101,52	
18,36	0,58	0,47	39,18	0,17	1,06	0,27	43,53	38,70	312	100,60	
19,73	0,68	0,74	42,59	0,70	0,08	0,30	47,76	41,27	477	100,39	

Herbig, Ph., Die Dynamik des deutschen Muschelkalkmeeresbodens, ihr Einfluß auf die Genesis der Muschelkalkgesteine und ihre Bedeutung für die physische und historische Geologie. Beitr. z. phys. Erforschung d. Erdrinde, H. 4 (Preuß. geol. Landesanst. 1931; sowie Referat dieser Arbeit von O. Pratje in N. Jb. Min. Ref. II, 1932.

Hildebrand, E., Der Aufbau des Wellenkalkes, ein Beitrag zur Frage seiner allgemeinen Bildungsbedingungen. Geol. u. Paläont. Abh. N. F. 16, 1928.

Jüngst, H., Zur geologischen Bedeutung der Synärese. Geol. Rundschau 25, 1934.

Klughardt, A., Die Lagerungsverhältnisse des Buntsandsteins und der übrigen Schichten bei Thüngersheim. Diss. Würzburg 1915.

Liebetrau, E., Beiträge zur Kenntnis des unteren Muschelkalkes bei Jena. Z. deutsch. geol. Ges. 1890.

Lotze, F., Zur Erklärung der Querplattung (Sigmoidalklüftung) im Wellenkalk. Centralbl. Min. B. 1932.

—, Zur Erklärung der tektonischen Klüfte. Centralbl. Min. B. 1933.

Lüders, K., Entstehung der Gezeitenschichtung auf den Watten im Jadebusen. Senckenbergiana 12. Frankfurt a. M. 1930.

—, Sediment und Strömung. Senckenbergiana 14. Frankfurt a. M. 1932.

Reis, O. M., Der mittlere und untere Muschelkalk im Bereiche der Steinsalzbohrungen zwischen Burgbernheim und Schweinfurt. Geogn. Jh. 13, München 1901.

—, Beobachtungen über Schichtenfolge und Gesteinsausbildung in der fränkischen Unteren und Mittleren Trias. Geogn. Jh. 20, (1909). München 1910.

- Reis, O. M., Erl. Bl. Kissingen. München 1914; Mellrichstadt. München 1917; Euerdorf. München 1915; Schönderling. München 1924; Poppenhausen. München 1926; Würzburg-W. München 1928; Stangenroth. München 1930; Aschach. München 1930.
- Richter, Rud., Flachseebeobachtungen zur Geologie und Paläontologie. III—VI: Senckenbergiana 4, Frankfurt a. M. 1922; VII—XI: Senckenbergiana 6, Frankfurt a. M. 1924; XV—XVI: Senckenbergiana 8, Frankfurt a. M. 1926.
- Sandberger, Fr., Beobachtungen in der Würzburger Trias. Würzburger naturw. Z. 5, 1864.
- , Die Gliederung der Würzburger Trias und ihre Äquivalente. Würzburger naturw. Z. 6, 1867.
- , Geologische Skizze der Umgebung von Würzburg. Festschrift Vers. deutsch. V. öffentl. Gesundheitspflege, Würzburg 1892.
- Schad, A., Zur Entstehung der „Wellenstreifen“ im Wellengebirge. Centralbl. Min. B. 1933
- Schuster, M., Erl. Bl.: Gräfendorf. München 1925; Hammelburg-N. München 1923.
- , Abriß der Geologie von Bayern. 6. München 1928.
- Schwarz, A., Schlickfall und Gezeitschichtung. Senckenbergiana 11, Frankfurt a. M. 1929.
- , Spannungsauswirkungen an raumschwügenden Stoffen. Senckenbergiana 14, Frankfurt a. M. 1932.
- Trask, P. D., Compaction of sediments. Bull. amer. Assoc. Petrol. Geol. 15, Tulsa 1931. Dazu Referat: N. Jb. Min. Ref. II, 1932.
- Trusheim, F., Zur Bildungsgeschwindigkeit geschichteter Sedimente im Wattenmeer, besonders solcher mit schräger Parallelschichtung. Senckenbergiana 11, Frankfurt a. M. 1929.
- , Versuche über Transport und Ablagerung von Mollusken. Senckenbergiana 13, Frankfurt a. M. 1931.
- , Spülsäume am Meeresstrand. Natur u. Museum, Frankfurt a. M. 1931.
- Udluft, H., Ein Beitrag zum Dolomitproblem. Z. deutsch. geol. Ges. 1931.
- Vollrath, P., Beiträge zur Stratigraphie und Paläogeographie des fränkischen Wellengebirges. N. Jb. Min. Beil. Bd. 50, 1924.
- Wagner, R., Beitrag zur genauen Kenntnis des Wellenkalkes bei Jena. Abh. preuß. geol. Landesanst. N. F. 27, 1897.
- Wattenberg, H., Ergebnisse der „Meteorexpedition“. 8. Berlin 1933.
- Wepfer, E., Die Auslaugungsdiagenese, ihre Wirkung auf Gestein- und Fossilinhalt. N. Jb. Min. Beil. Bd. 54, 1933.
- Twenhofel, W. H., Treatise on sedimentation. 2. Aufl. Baltimore (The Williams & Wilkins Company) 1932.

Tafelerklärungen. Tafel III und Tafel IV.

Fig. 1. Gleitfalten, die den Rippelmarken usw. ähnlich sind ($\frac{1}{3}$ nat. Größe). (Foto vom Verf.) — Fig. 2. Großrippeln, in den Tälern mit eingeregeltent Dentalien und Schill. (Foto von Dr. Trusheim.) — Fig. 3. Im Experiment erzeugte lineare Wasseraustrittsbahnen. Die dunklen Streifen sind Kanäle, an denen das Wasser austrat. Nach der Tiefe zu kann man deutlich eine Verästelung der Kanäle erkennen.

Fig. 4 und 5. Ausweichbewegungen eines von oben her gepreßten, zähplastischen Kalkmehles bei zwei Ausweichmöglichkeiten = Fig. 4, bei einer Ausweichmöglichkeit = Fig. 5. Pfeil = Richtung des Ausweichens. — Fig. 6. Querschliff eines sigmoidgeklüfteten Gesteins ($\frac{1}{3}$ nat. Größe). (Foto vom Verf.)

Spektralanalytische Untersuchung der Tektite*).

Von E. Preuß, Jena.

Mit 9 Abbildungen im Text und Tafel V und VI.

Inhaltsverzeichnis.

Aufgabe und Material S. 365. Die spektrographische Untersuchungsmethode S. 370. Der Spektrograph und seine Beleuchtung S. 374/75. Die Kohlelektroden und ihre Reinigung S. 377. Die Aufnahme S. 382. Qualitative Auswertung S. 385. Quantitative Bestimmung S. 387. Methode der homologen Linien in Gesamtaufnahmen mit dem Sektor S. 397. Analysenergebnisse S. 404. Schlußfolgerungen S. 411. Das Glas von Paucartambo und die columbianischen Glaskugeln S. 413/1.4 Zusammenfassung S. 415.

Aufgabe. Grüne und braune Glaskörper, die in Böhmen und Mähren, sowie in Billiton, Australien und Indochina vorkommen, bezeichnete Sueß 1900 [41] als Tektite. Weitere Gläser wurden von Tasmanien und Südamerika, ferner von Henbury, Wabar und aus der Libyschen Wüste beschrieben. Die bisher ausgeführten Analysen geben die für Silikatanalysen üblichen Bestandteile und nur vereinzelt einige seltene Elemente an. Daher wurde die spektralanalytische Methode von Mannkopff und Peters [27] ausgebaut, um alle ohne Anreicherung nachweisbaren Elemente zu bestimmen und die für eine Charakterisierung und Unterscheidung der einzelnen Gruppen wichtigen seltenen Elemente festzustellen.

Material. Das Material wurde der Institutssammlung entnommen, die mir von Herrn Prof. Heide für meine Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde. Weiter möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Himmel danken, sowie Herrn Prof. Lacroix für einige indochinesische Tektite, Herrn Dr. Spencer für Kieselgläser und Darwingläser und Herrn Prof. Stutzer für die Erlaubnis, die columbianischen Glaskugeln zu untersuchen.

Dichte, Lichtbrechung und innerer Aufbau wurden bei den Moldaviten, Australiten und Billitoniten untersucht. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in Azetylentetrabromid/Toluol bestimmt ($\pm 0,002$). Die Blasen wurden bei der Bestimmung außer acht gelassen, da sich selbst für einen blasenreichen

*) Inaug.-Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena.

Moldavit (M 3) durch Ausmessen der Blasenräume nur eine Dichteerniedrigung von 0,0015 errechnete. In zweifelhaften Fällen ließe sich leicht eine Korrektur anbringen, wenn die Dichte an Schliffen bestimmt wird. Der Brechungswert für Na-Licht wurde an polierten Schliffen und Splittern auf dem Refraktometer bestimmt ($\pm 0,0002$). Der Borneoit B 3 ergab als Ganzes eine geringere Dichte von 2,473 statt 2,488 in den einzelnen Splittern. Dies dürfte durch eingeschlossene, nicht sichtbare Blasen bedingt sein. Der Moldavit von Prabsch (M 97), der als Bruchstück einer großen Blase auffiel [41, S. 314] (Taf. V, 1—3) zeigte im Schliff sehr starke Schlieren eines hellgrünen und farblosen Glases. Die Bestimmung der Brechungswerte ergab für die verschiedensten Stellen fast ohne Ausnahme immer wieder zwei gleichbleibende Werte, die dem grünen und dem farblosen Glase zugehören, wie sich durch Ausblenden des Gesichtsfeldes mit der Okularblende feststellen ließ. Lagen beide Schlieren gleichzeitig im Gesichtsfeld, so zeigten sich auch beide Grenzlinien gleichzeitig. Die Unterschiede der Brechungswerte betragen $n_1 - n_2 = 0,0055$, sie sind bisher noch nicht in dieser Höhe beobachtet worden.

Die Moldavite wurden nach Farbe, Form und Fundpunkten ausgewählt. Schließlich wurden die leichtesten und schwersten unter 140 Stück herausgesucht, da man bei diesen mit der unterschiedlichsten Zusammensetzung rechnen muß (siehe nebenstehende Tabelle).

Darwinglas (Queenstownit). Mt. Darwin, Tasmanien. 10×20 mm, abgerollt, blasig, schmutzigrün.

Kieselglas. Meteoritenkrater von Henbury, Zentral-Australien [37].

1. 2—4 mm starke schwarze, blasige Schmelzkruste auf festem rotem Sand;
2. schaumiges Glas.

Kieselglas. Meteoritenkrater von Wabar, Arabien.

1. Schaumiges, überwiegend graues Glas mit rostbraunen und weißen Partien (17×20 mm);
2. schwarze, beidseitig geschmolzene Scherbe.

Kieselglas. Libysche Wüste (300 km nördl. Kufara) [38].

Glas. Paucartambo, Peru [22].

Glaskugel. Loma de Cristallos, Cali, Columbien [40].

Zwei Splitter von Gläsern. Caucatal, Columbien.

Mikroskopischer Befund.

Die mikroskopische Durchsicht erstreckte sich auf die Blasen, Schlieren und die Doppelbrechung. Um verschiedene Erscheinungen zu zeigen, ist ein Schnitt durch die Wandung einer großen Blase (M 97 von Prabsch, s. oben) in Taf. V, 1—3 wiedergegeben. Taf. V, 1 ist mit Mattscheibe unter dem Schliff beleuchtet, um die starken Schlieren zu unterdrücken, die in Fig. 2 bei Kondensorbeleuchtung deutlich hervortreten. Die Blasen sind besonders bei den Australiten und Billitoniten kugelförmig; nur bei einigen Moldaviten wurden auch gestreckte, sogar bis zur Dünne von Nähnadeln ausgezogene Blasen beobachtet. Bei +Nicols zeigt ihre Umgebung keine Spannungsdoppelbrechung. Die Fluidaltextur ist oft bereits an dem Farbunterschied (heller und dunkler grün bzw. braun) zu erkennen (Taf. V, 1), sonst tritt sie bei Kondensorbeleuchtung hervor. Die Unterschiede

Nr.	Fundort	Gew.	d	n	Farbe
M 3	Mileschau	9,5	2,348	1,4890	grün
M 4	Budweis	18,0	2,374	1,4946	hellgrün
M 21	Mileschau	10,4	2,354	1,4901	grün
M 29	Elhenitz	6,6	2,387	1,4980	hellgrün
M 30	Trebitsch	52	2,332	1,4846	grün
M 31	Slavitz	20	2,351	1,4891	hellbraun
M 32	Teruvka	21,5	2,351	1,4895	„
M 48	Lhanitz	6,2	2,357	1,4907	grün
M 65	Böhmen	2,6	2,321	1,4832	hellbraun
M 66	„	5,6	2,390	1,4987	grün
M 75	Radomilitz	12,6	2,301	1,4779	hellgrün
M 85	„	4,6	2,398	1,5001	grün
M 94	„	9,0	2,394	1,4994	„
M 97	Prabsch	19,9	> 2,315 < 2,30	1,4836 1,4781	hellgrün farblos
M 104	Radomilitz	33,5	2,344	—	grün
M 137	Skrey	4,0	2,346	1,4883	hellgrün

Nr.	Fundort	Gew. ¹⁾	d	n
AL 1	Lake Carnegie	(4)	2,454	1,5130
AL 3	„ „	32	2,449	—
A 1	Nullarbor Plains	(6)	2,457	1,5140
A 2	„ „	(0,5)	2,454	1,5127
A 3	„ „	(4)	2,426	1,5076
A 5	Australien	(7)	2,437	1,5101
A 6	„	(3,5)	2,435	1,5087
A 9	New South Wales	1,5	2,441	1,5108
A 10	„ „ „	5	2,454	1,5116
B 2	Billiton (?) ²⁾	(2)	2,449	1,5115
B 1	Tjampaka, Martapoera, Borneo	(3)	2,498	1,5217
B 3	„ „ „ „	10,5	2,488	1,5203
B 4	Dendang, Billiton	16,3	2,479	—
B 5	Billiton	55,3	2,453	—
B 6	„		2,465	
I 1	Pia Oac, Tonkin, Indochina			
I 2	Hai-nan			
I 3	„			
I 4	Lang Bian, Annam			
I 5	N.-Cambodge			
I 6	„			
I 7	„			
I 8	Tan-hai, Kuangchowan			

1) Bei Bruchstücken in Klammern gesetzt.

2) Fundortsangabe verwechselt, auf Grund des chemischen Befundes zu den Australiten gestellt (s. S. 408).

im Brechungswert werden in Fig. 2 deutlich durch das hohe Relief hervorgehoben. Die bei der Abkühlung auftretenden Spannungen führen zu der anomalen Doppelbrechung (Fig. 3), die bei + Nicols in der streifigen Aufhellung sichtbar wird.

Weiterhin treten mehr oder weniger scharf abgegrenzte Schlieren auf, die sich allgemein in zwei Arten trennen lassen:

1. Einschlüsse, die heller grün als die Grundmasse sind,
2. Einschlüsse, die dunkler grün sind.

Die erste Art zeigt unregelmäßige Formen, oft sind es rundliche, dicke, ein- oder beidseitig zu langen mehr oder weniger gewundenen Fäden ausgezogene Massen, in deren Nähe hin und wieder Anhäufung von Blasen zu beobachten ist. Die Lichtbrechung ist niedriger als im umgebenden Glas, wie bei schräger Beleuchtung festgestellt wurde. Aus der um den Einschuß herrschenden Spannungsdoppelbrechung kann die Art der Spannung erkannt werden, da, wie durch Pressen von Schliffen festgestellt wurde, n_α die Richtung des Druckes, n_γ die Richtung des Zuges angibt. Der Einschuß hat sich bei der Abkühlung weniger kontrahiert, drückt jetzt also auf die umgebende Glasmasse. Diese kann sogar vom Rande einiger größerer Einschlüsse aus mit Sprüngen durchsetzt sein, während der Einschuß frei von Sprüngen ist.

Die zweite Art zeigt regelmäßigere Formen, oft sind es flache schmale Körper, die durch ihre dunkler grüne Farbe leicht zu erkennen sind. In Fig. 1 ist ein solcher in der linken Spitze und bei dem Pfeile zu sehen. Die Lichtbrechung ist höher, als im umgebenden Glas und auch die Spannungsdoppelbrechung zeigt das entgegengesetzte Verhalten zu den Einschlüssen erster Art. Dies muß durch eine größere Kontraktion während der Abkühlung erklärt werden, so daß der Einschuß jetzt einen Zug auf die Umgebung ausübt. Daher zerspringt auch nicht die umgebende Glasmasse, sondern der Einschuß selbst. In Fig. 1 links oben durchsetzt dieser den Schliff von oben bis unten und ist durch zahlreiche in der Abbildung nur teilweise kenntliche Sprünge zerlegt, die sich auch in dem nächsten, hierzu parallelen Schliff finden. Sie gehen nicht in die umgebende Glasmasse weiter. Zum Teil sind sie erst 2 Tage nach dem Schneiden und Schleifen entstanden.

Noch ein weiterer Unterschied konnte beobachtet werden. Beide Arten zeigen gegenüber der Grundmasse einen anderen Korrosionswiderstand. In Taf. V, 4 ragt eine Schliere erster Art aus dem Schliff über den Rand hinaus. Die größere Widerstandsfähigkeit dieser wahrscheinlich kieselsäurereicheren Schliere — auch an anderen Stellen ist dies zu beobachten — hat sie ganz wesentlich vor der Korrosion geschützt. Die sonst ganz unregelmäßige feine Ätzung der Oberfläche zeigt um diese „Stoppel“ eine kreisförmige Anordnung,

die wahrscheinlich durch die hier herrschende Spannung bedingt ist. Eine derartige Erscheinung ist noch nicht beobachtet worden, dagegen ist die Herausarbeitung der Fluidaltextur durch die Korrosion häufig beschrieben und nachgeahmt worden.

Die grünen Schlieren zweiter Art zeigen eine geringere Widerstandsfähigkeit. In allen Fällen, in denen sie an den Rand des Stückes stoßen, sind sie in diesen hinein aufgelöst, so daß sie von außen wie Eindrücke eines Fingernagels aussehen (Taf. V, 1 bei dem Pfeil).

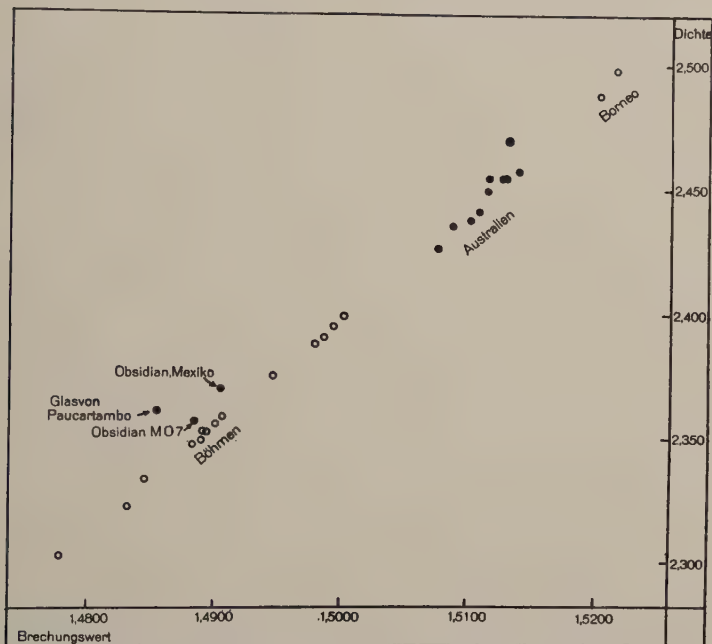


Abb. 1. Dichte und Lichtbrechung der Tektite und 3 anderer Gläser.

Für die starken Spannungen im Glas spricht eine Beobachtung an dem Billitonit B5. Hier war auf der mit kleinen Löchern bedeckten Seite etwas Material durch Wegstemmen der dazwischenliegenden Masse gewonnen worden. Als das Stück nach einigen Monaten wieder besehen wurde, hatte sich von hier ausgehend eine 15 × 24 mm große dünne Scherbe abgelöst. Diese auch bei einem Borneoit (B3) festgestellte Neigung zum Abspringen flacher Scherben ist für die Gestaltung der Billitonitform von Interesse.

Abhängigkeit der Dichte und Lichtbrechung von der Zusammensetzung.

Durch graphisches Auftragen dieser Werte ist es möglich, einen Zusammenhang mit dem Chemismus und seiner Änderung zu erhalten. Für die Tektite und Obsidiane ist dieser Versuch von Tilley [44]

unternommen. Die von mir bestimmten Werte zeigen in Abb. 1 eingetragen, daß die Tektitpunkte ziemlich genau auf eine Gerade fallen. Geringe Abweichungen können durch die Meßgenauigkeit, schlierige Beschaffenheit oder aber geringe Unterschiede im Chemismus bedingt sein. Die von Ječek und Lacroix angegebenen Werte streuen um diese Gerade oder liegen unter dieser. Die schwersten Moldavite überschneiden sich mit den Australiten, für die auch Dichten unter 2,400 angegeben werden.

Die spektrographische Untersuchungsmethode.

Zur Durchführung der erforderlichen Analysen kam nur eine spektralanalytische Methode in Frage, die schnell und empfindlich ohne großen Materialaufwand arbeitet. Das spezielle Verfahren mußte der Forderung genügen, daß sich Silikatgläser, also Nichtleiter möglichst quantitativ ohne Anwendung von Chemikalien bestimmen lassen. Die Funkenanregung konnte nicht verwandt werden, da sich damit Nichtleiter nicht direkt untersuchen lassen. Alle Versuche, die in dieser Richtung gemacht sind, erfordern einen Aufschluß mit Säuren oder Schmelzen, wobei durch den Arbeitsgang oder unreine Reagentien neue Fehler auftreten können. Abgesehen hiervon gelang mir der Nachweis kleinster Beimengungen im Funken nicht, während er im Bogen einwandfrei zu führen war. Zum Nachweis von Verunreinigungen in reiner Spektralkohle ist nur der Bogen zu gebrauchen. Der qualitative Nachweis von seltenen Erden im Strontianit von Strontian (Y, La, Ce, Gd, Eu, Sm?) gelang einwandfrei im Bogen, während die gleiche Lösung auf der Gerlach'schen Goldelektrode trotz vielfach größerer Mengen nichts ergab. Schließlich erwies sich auch für die qualitative Untersuchung von Metallproben, wie Meteoreisen [13], die Bogenentladung günstiger als der Funken.

Bei den bisher gebräuchlichen Bogenaufnahmen wurde das Material, Mengen von 20 mg aufwärts, in eine Bohrung der Anode gefüllt und nach dem Zünden aus dieser verdampft. Dabei wurde der störende Einfluß der Kohleverunreinigungen durch die großen Materialmengen weitgehend zurückgedrückt. Erst durch Mannkopff und Peters ist eine neue Methode für Aufnahmen im Lichtbogen entwickelt worden, die in jeder Hinsicht eine große Verbesserung darstellt. Ich habe sie in der vorliegenden Arbeit verwandt und für meine Untersuchung ausgebaut.

Die Methode von Mannkopff und Peters.

In jedem Kohlebogen zeigen die Spektrallinien vor der Kathode eine starke Intensitätszunahme. Diese Erscheinung wurde von Mannkopff und Peters für die chemische Spektralanalyse benutzt [27]. Die Anreicherung der Elemente vor der Kathode wurde von Mannkopff [25] als Folge der Wanderung der im Bogen ionisierten Atome erklärt, daher ist auch die Linienverstärkung um so höher, je niedriger die Ionisierungsspannung des betreffenden Elementes ist.

Die charakteristische keil- bis spindelförmige Gestalt läßt die Linien sofort von den nicht verstärkten Banden unterscheiden. Durch die Verdampfung größerer Substanzmengen aus der Kathode wird die Verstärkung verringert, stets bleibt aber vor der Kathode die höchste Intensität erhalten.

In einer weiteren Arbeit untersucht Mannkopff die Elektronendichte und Temperatur des Bogens [26]. Er findet, daß fast vollkommenes Temperaturgleichgewicht herrscht:

„Diese Tatsache gestattet einige Aussagen über die Strahlung des Bogens, die auch bei der Verwendung lichtbogenähnlicher Entladungen für Zwecke der quantitativen Spektralanalyse zu beachten sind. Da Temperaturgleichgewicht zwischen Elektronen und Gas vorliegt, sind auch alle Anregungszustände gemäß dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip besetzt. Beobachtet man, daß die Intensität einer Spektrallinie von Zusätzen zum Bogengas abhängt, so kann es sich niemals darum handeln, daß etwa, wie man bisher vermuten mußte, ein Element von niederer Anregungsspannung dem Bogengas Energie entzieht oder die Zahl der angeregten höheren Niveaus durch Stöße zweiter Art vermindert, daß also die von Frank entdeckte „sensibilisierte Fluoreszenz“ vorliegt. Diese Erscheinung ist bei Nichtgleichgewichtszuständen von Bedeutung, wie sie vor allem bei niederem Druck, wohl auch in Funkenentladungen vorliegen können. Dagegen kann im Lichtbogen eine Veränderung der Anregungsstärke nur durch Temperaturänderung bedingt sein. Diese kann dadurch hervorgerufen werden, daß leichter ionisierbare Zusätze in einer Bogenentladung Elektronendichte und Leitfähigkeit erhöhen, wodurch Leistung und Temperatur sinken müssen. Von den entstehenden Folgen seien zwei hervorgehoben.

1. Die Anregungsbedingungen im Bogen werden geändert zugunsten der niedrigeren Anregungsstufen.
2. Die Ionisationsgrade der Elemente werden vermindert und daher bei stark ionisierten Elementen die Konzentrationen der neutralen Atome erhöht, so daß die Nachweisempfindlichkeit eines Elementes steigen kann.“

Die hier genannte Änderung der Bogen temperatur und ihre Bedeutung für die Spektralanalyse wird weiter unten ausführlich behandelt werden.

Räumliche Verteilung der Emission im Lichtbogen.

Eine physikalische Deutung der folgenden Einzelheiten ist nicht angestrebt, es ist vorerst wichtig, die Emissionsverteilung festzulegen, um Bedeutung und Einfluß für die Spektralanalyse zu prüfen.

In verschiedenen Arbeiten über Gleichstrombögen ist gezeigt, daß die Emission in verschiedenen Bogenzonen wechselt, und zwar so, daß z. B. bei den Alkalien von außen nach innen Hauptserie, II. und I. Nebenserie folgen. Die Zonen gleicher Linienemission sitzen als Schüsseln oder Näpfchen über der Kathode. Entsprechend der nach dem Bogenkern zunehmenden Temperatur nimmt auch die Anregung zu, so daß die hochangeregten Linien im Innern erscheinen.

Die Emission von Ca I 4220 und Ca II 3968 in der Nähe der Kathode bei Verwendung gewöhnlicher Homogenkohlen wurde nach spektrographischer Beobachtung gezeichnet (Abb. 2). Ihr Ort entspricht zwei Temperaturzonen im Lichtbogen. Die Emissionszone der mit hoher Temperatur angeregten Ca II-Linie wird von der der Ca I-Linie umgeben.

In Aufnahmen, die durch die durchbohrte Anode hindurch gemacht wurden, konnte ich die große Intensität der Funkenlinien über dem Brennfleck feststellen. Den Kern des Bogens bilden die CN-Banden, die direkt über dem Kathodenbrennfleck beginnen.

Die Emission der CaO-Banden findet in einem Mantel statt, der die Zone der CaI-Emission umgibt, da nur bei der im Saum herrschenden niedrigen Temperatur CaO ungespalten beständig ist. Für Aufnahmen quer zum Bogen wurde das Bild des Bogens mittels zweier Silberspiegel um 90° gedreht und auf den Spalt abgebildet. Diese Aufnahmen zeigen, wie die Linien in verschiedener Weise seitlich über die Banden hinausgreifen.

Noch deutlicher kommt die Zonenverteilung zum Ausdruck in Taf. VI, 5, die einen Schnitt parallel und 2 mm neben der Achse wiedergibt. Sie zeigt, daß in der unteren, d. h. äußeren Zone jeweils die niedrigsten und nach oben die höchsten Anregungsstufen auftreten. Man vergleiche Ca I und Ca II. Auch die übrigen Linien treten ihrer Term Lage entsprechend in verschiedener Höhe auf, die Banden erscheinen erst im Innersten. Das gleiche Bild, nur etwas zusammen-



Ca I 4226



Ca II 3968

Abb. 2. Emissionsort von Bogen- und Funkenlinien im Lichtbogen.

gedrängt, gibt auch jede gewöhnliche Aufnahme. Taf. VI, 6 b zeigt eine Aufnahme (belichtet 1''), in der nur sehr geringe Mengen von Titan verdampfen (neben Ca und Zr), die daher eine sehr deutliche Glimmschichtanreicherung zeigen. Man vergleiche die Ti I-Linie mit den Ti II-Linien: der Schwerpunkt der Lichtemission liegt für die höher angeregten Linien deutlich über den Bogenlinien.

Verdampfen größere Substanzmengen, so verschieben sich die Zonen zur Anode hin. Hierdurch kann bereits eine Änderung der Anregungsbedingungen vorgetauscht werden, wird nämlich nur ein schmaler Streifen über der Kathode abgebildet, so sind in diesem die Funkenlinien noch nicht voll entwickelt und erscheinen zu schwach gegenüber den Bogenlinien. Dies fiel mir erstmalig auf beim Vergleich der Berylliumlinien Be I 2348,6 und Be II 3131,3/9 in den Aufnahmen des Glases von Paucartambo. Hier erscheinen in den Streifen, die bis 1 mm über die Kathode reichen, die Berylliumlinien gleich intensiv, wenn nur geringe Mengen anderer Elemente verdampfen. Verdampfen dagegen beträchtliche Mengen von Na usw., so rückt die für die Anregung der Be II-Linie günstigste Zone von der Kathode (bis zu 4 mm) ab, so daß direkt über der Kathode nur außerordentlich schwache Be II-Linien neben starken Be I-Linien auftreten. Die ursprüngliche Erklärung, es handele sich um eine Anregungsänderung, hat sich also in dem Sinne als unzutreffend gezeigt.

Anregungsänderung durch Temperaturänderung.

Aus dem Verhältnis von Bogen- und Funkenlinien kann auf den Anregungszustand oder, da nach Mannkopff Temperaturgleichgewicht herrscht, auf die Temperatur im Bogen geschlossen werden. Dies ist für die Spektralanalyse insofern von Bedeutung, als sich hierdurch Änderungen der Temperatur, z. B. durch Einführen verschiedener Substanzen, leicht erkennen lassen. In gleicher Weise ist von Gerlach und Schweitzer das Verhältnis von Bogen- und Funkenlinien zum Erkennen und Einstellen der Entladungsbedingungen im Funken benutzt worden.

Die Änderungen im Spektrum zeigen, daß die im Verlauf einer Aufnahme stark wechselnden Materialmengen die Temperatur des Bogens unter Erhöhung seiner Leitfähigkeit in wechselnder Weise erniedrigen. Diese Änderung muß für alle quantitativen Aufnahmen berücksichtigt werden. Besonders für die Methode der homologen Linienpaare ist es wichtig, daß sich das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bei Anregungsänderung nicht ändert.

Ich habe daher nach einer Möglichkeit gesucht, die Temperatur während einer Aufnahme in extremer Weise zu ändern, sowohl um den Betrag der Änderung, wie um die Konstanz der homologen Paare zu prüfen. Auch läßt sich so der Charakter einer Linie leicht bestimmen. Ich habe z. B. FeO mit der 20fachen Menge eines niedrigsiedenden Alkalisalzes ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$) gemischt aufgenommen. Eine derartige Aufnahme — in Taf. VI, 7 ist ein besonders charakteristischer Teil wiedergegeben — zeigt dann, wie mit abnehmenden Alkalimengen die Intensität der höher angeregten Eisenlinien zunimmt. Dies ist deutlich an den bezeichneten Eisenfunkenlinien im Vergleich mit den benachbarten Eisenbogenlinien zu beobachten. Es nimmt also von Taf. VI, 7a zu b die Temperatur zu, während die Dampfmenngen abnehmen und sich in dem letzten Spektrum auch eine deutliche Glimmschichtverstärkung herausbildet. Die in dem ersten Spektrum kenntliche Verstärkung der hochangeregten Linien direkt vor der Kathode ist auf die beim Verampfen sehr großer Substanzmengen geänderten Entladungsbedingungen zurückzuführen. Auch beim Verdampfen größerer Mengen von Pb, Hg und Cu konnte sie beobachtet werden. Ihr Auftreten gleicht dem bekannten Auftreten von Funkenlinien an den Elektroden von Metallbögen. Denn durch die Verdampfung größerer Metallmengen kann auch auf Kohle ein Spektrum erzeugt werden, das dem Bogen zwischen Metallelektroden gleicht.

Derartig stark abhängige Funkenlinien sind für quantitative Bestimmungen, besonders nach der Methode der Vergleichsspektren,

nur zu gebrauchen, wenn immer die gleichen Aufnahmebedingungen vorliegen. Ein Vergleich von Cr I 4254,3 mit Cr II 2677,2 zeigt, daß beim Verdampfen größerer Substanzmengen die Cr I-Linien die stärkeren sind, beim Verdampfen geringer Mengen die Cr II-Linien. Dies fordert, daß man die Cr II-Linien zur Schätzung des Cr-Gehaltes aus der Linienstärke nicht verwenden kann, ohne den Anregungszustand im Spektrum zu beachten.

Im Spektrum der hochgereinigten, außer Bor von Verunreinigungen freien Kohle treten an der Kathode die Linien des C II auf (2836,7 und 2837,6). Sie verschwinden aber sofort, wenn geringe Mengen fremder Metalle im Bogen verdampfen, ja schon bei einer gut, aber nicht ausreichend gereinigten Kohle gelangen sie nicht zur Ausbildung. Hiermit ist die Grenze der Anregungsänderung bei Anwesenheit nur geringster Fremdmetallmengen gegeben. Im Graphitbogen sind die C II-Linien bedeutend stärker und auch beim Verdampfen größerer Mengen anderer Elemente noch sichtbar.

Die Temperaturklassen und der Liniencharakter kann in vielen Fällen aus der Literatur entnommen werden, aber besonders im Falle von Fe, Ti und ähnlichen Spektren ist die vorgeschlagene Prüfung der Linien in geeigneten Spektralaufnahmen bequem und sicher und auch ausreichend, da es sich vorerst nur um die praktische Bedeutung dieses Anregungseinflusses handelt.

Der Spektrograph.

Der Spektrograph nebst Zubehör wurde von der Firma Carl Zeiss leihweise überlassen, der ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte. Er ist ein Versuchsmodell mit 6×24 cm Platte. Die Quarzlinsen haben einen Durchmesser von 4 cm, das Prisma ist 20 mm hoch. Der Spektrograph wurde von mir neu justiert. Das Prisma wurde von 20 mm auf 8 mm Höhe abgeblendet, um die Linienschärfe an den Enden zu verbessern; weiterhin wird die Lichtmenge des hellen Bogens verringert, wodurch der Untergrund des Spektrums in der notwendigen Belichtungszeit weniger geschwärzt wird. Und schließlich wird die Tiefenschärfe vergrößert und die Abbildung der Glimmschicht über die ganze Platte ausreichend scharf. Die Beugung an den senkrechten Prismenkanten bewirkt, daß scharfe und intensive Linien zu beiden Seiten Beugungsstreifen zeigen. Diese Streifen verschwinden bei Verwendung einer runden oder elliptischen Öffnung vor dem Prisma. Da dies aber gleichzeitig eine Verbreiterung, d. h. Verschlechterung für alle schwachen Linien bedeutet, habe ich nur mit dem rechteckigen Prismenausschnitt gearbeitet.

Das Spektrum reicht von λ 2150 AE bis zur NaD-Linie.

Die Dispersion beträgt:

für λ 4000	30 AE/mm
λ 3500	20 AE/mm
λ 3000	12 AE/mm
λ 2500	6,5 AE/mm

Ein Einfluß der Temperatur und des Luftdruckes innerhalb der normalen Bereiche auf die Schärfe der Linien konnte nicht festgestellt werden. Die bei

20° justierten Linien sind bei 16° noch scharf, bei 12° deutlich verbreitert und bei 9° völlig unbrauchbar. Eine Luftdruckänderung, die eine geringe Änderung des Quarzbrechungswertes bedingt, ist in erster Näherung ohne Einfluß, da mit der Verkürzung der Brennweite gleichzeitig eine Vergrößerung der Ablenkung eintritt. Erfolgt die Beleuchtung des Spaltes schräg zur Achse, so können die Linien bis zu einer halben Linienbreite verschoben werden. Dies kann z. B. eintreten, wenn die Eisenbogenlampe nicht genau justiert ist, wird aber sofort daran erkannt, daß das Eisenspektrum gegenüber dem Hauptspektrum, das gleichzeitig aufgenommen wird, verschoben ist. Der Spalt wird durch eine Kappe mit Quarzfenster geschützt. Diese enthält ein kleines Prisma, welches das Licht der seitlich aufgestellten Eisenbogenlampe auf einen Teil des Spaltes lenkt. Das so erhaltene Eisenspektrum liegt über dem Analysenspektrum und leistet bei der Auswertung wertvolle Dienste.

Die Beleuchtung des Spektrographen.

Für die Beleuchtung des Spektrographen kommen zwei Fälle in Betracht. Entweder wird die Lichtquelle auf den Spalt scharf abgebildet, um ihre Struktur wiederzugeben, oder der Spalt wird von bestimmten Teilen der Lichtquelle gleichmäßig durchleuchtet, so daß die Linien in ihrer ganzen Länge gleichmäßig geschwärzt werden.

Abbildung auf den Spalt.

Die Glimmschicht über der Kathode (KE = Kohleelektroden) und diese selbst (Abb. 3) wird durch den Kondensor K ($f = 80$ mm) scharf und etwas vergrößert auf den Spalt Sp abgebildet. Diese Einstellung muß vor der Aufnahme erfolgen, daher werden die Kohlen von einer mattierten Glühlampe, die in Richtung der Achse hinter diesen steht, beleuchtet. Der Kondensor K trägt eine quadratische Blende von 15×15 mm, um die chromatischen Fehler der Quarzlinse zu verringern und eine scharfe Abbildung im Sichtbaren zu ermöglichen. Eine Beeinträchtigung der Spektrographenöffnung tritt hierdurch nicht ein. Die Stellung von K ist durch eine Marke auf der optischen Bank festgelegt. Ein weißer Karton vor dem Spaltkopf dient zur Beobachtung des Bogenbildes während des Brandes; eine Marke auf diesem gibt die Lage der Anode an, um gleichen Elektrodenabstand einhalten zu können. Die Kathode wird so eingestellt, daß ihre Spitze auf die Mitte des Spaltes abgebildet wird. Nur in besonderen Fällen eignet sich eine verkleinerte Wiedergabe des Bogens, wenn durch größere Materialmengen die Zone der Linienverstärkung verbreitert wird. Gleichzeitig mit dem Bogen brennt auch die Eisenbogenlampe, eine drehbare Scheibe vor dem Spalt gestattet beide Lichtquellen gleichzeitig abzudecken, um währenddessen die Kassette weiterzudrehen. Die direkte Beobachtung des Bogens erfolgt am besten durch einen Graukeil, der den Lichtbogen je nach Wunsch schwächt.

Abbildungung auf das Prisma.

Die gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes ist für alle quantitativen Aufnahmen unbedingt notwendig, bei denen das Spektrum durch einen Stufensektor geschwächt werden soll. Hierzu muß die Lichtquelle durch eine vor dem Spalt stehende Linse auf das Prisma oder Kollimatorobjektiv abgebildet werden. Von diesem Bild trägt natürlich nur der Ausschnitt zur Plattenschwärzung bei, der von dem kleinsten Querschnitt im Strahlengang — bei mir dem Prisma —

noch durchgelassen wird. Da diese Einstellung sehr sorgfältig zu erfolgen hat, wurde eine Anordnung gewählt, die mir durch die

Freundlichkeit von Herrn Dr. Lucas bekannt wurde. Die Zone des Bogens 6 bis 8 mm ($=\frac{3}{4}$ des

Elektrodenabstandes) über der Kathode und 2 mm unter dieser wird durch die Kondensorlinse K ($f = 80$ mm)

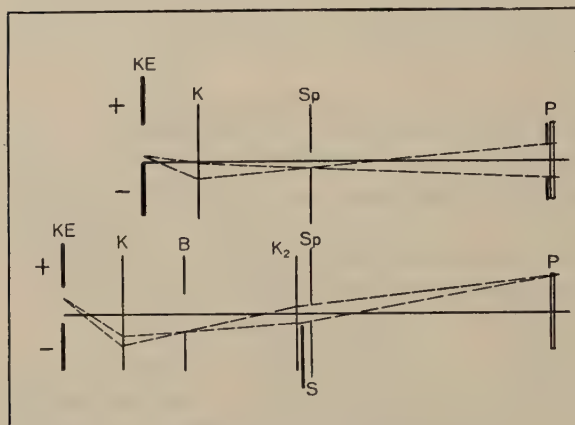


Abb. 3. Beleuchtung des Spektrographen.

Oben: Abbildung auf den Spalt

Unten: Abbildung auf das Prisma

Maßstab: Höhe 1:2, Länge 1:20

KE Kohlelektroden

K Kondensor ($f = 80$ mm)

K₂ Kondensor ($f = 200$ mm)

Sp Spektrographenspalt

P Prisma

B Bildblende

S Stufensektor.

rechteckige Blende B, die wiederum so durch die Linse K₂ ($f = 200$ mm) auf das Prisma P abgebildet wird, daß der obere und untere Rand von B auf den oberen und unteren Rand von P fällt. Dann ist man sicher, daß der auf die Bildblende B entworfene Abschnitt des Bogens allein und vollständig zum Spektrum zerlegt wird. Für Aufnahmen um 2500 (Boranalyse) wurde ein der geänderten Quarzbrennweite entsprechendes Abstandsverhältnis berechnet. Die Einstellung erfolgt wieder mit der Lampe hinter den Kohlen. Der Stufensektor S steht direkt vor dem Spalt, dessen Kappe abgenommen werden muß. Um die Beobachtung der richtigen Bogeneinstellung während des Brandes zu ermöglichen, ist am Kondensor K seitlich eine zweite Linse angebracht, die ein Bild des Bogens auf einen Karton mit Markierung wirft.

Photographische Platten und Entwickler.

Benutzt wurden Perutz-Spezialfliegerplatten. Eine Sensibilisierung für das Gebiet unterhalb 2500, in dem die zunehmende Absorption der Gelatine einsetzt, ist durch Bestreichen mit Vaselineöl zu erreichen. Ein Rückguß der Platten als Lichthofschutz ist nicht notwendig. In einigen Fällen wurde auch Agfa-Brovira oder Mimosa-Aktograph verwandt. Die Billigkeit dieser Papiere empfiehlt sie für Aufnahmen orientierenden Charakters. Die Platten wurden mit Metol-Hydrochinon bis zur kräftigen Deckung entwickelt. Nach dem Wässern werden die anhaftenden Staubteilchen und Kriställchen vorsichtig abgespritzt und abgewischt, zuletzt wird mit destilliertem Wasser nachgespült. Durch eine Wässerung nur mit destilliertem Wasser kann die Bildung zahlreicher kleiner Kriställchen in der Schicht vermieden werden, die der Platte eine geringe, aber nicht störende Trübung verleihen. Die Platten trocknen in geneigter Lage, so daß sie vor Staubabsatz geschützt sind. Dann werden sie beschriftet und mit Cellonlack übergossen.

Die Kohleelektroden und ihre Reinigung.

Als Elektrodenmaterial hat sich Kohle für die allgemeinsten Zwecke bewährt. Es ist auch das einzige Material, welches sich in größter Reinheit herstellen läßt.

Graphit ist nicht geeignet, da seine gute Wärmeleitfähigkeit ein starkes Wandern und schlechtes Brennen des Bogens verursacht. Künstlicher Achesongraphit bester Qualität ist recht rein, da infolge seiner hohen Bildungstemperatur die meisten Verunreinigungen verdampfen.

Für die Reinigung der Kohlen wurden früher die verschiedensten chemischen Verfahren vorgeschlagen, die aber zu keiner Reinigung führen. Nur durch Anwendung höchster Temperaturen lassen sich alle Verunreinigungen verdampfen. Schon nach kurzem Betrieb eines Bogens zwischen Kohleelektroden (20 Amp.) kann man durch eine folgende Funkenaufnahme die hohe Reinheit der ausgeglühten Spitzen feststellen, ein Verfahren, das man mit Vorteil zur Herstellung reiner Kohleelektroden für Funkenaufnahmen verwenden kann. Von Heyne wurden zwei Wege zum Ausglühen von Kohlestäben gezeigt [17]. Erstens die Benutzung eines Kohlerohrofens, in dem die Stäbe indirekt ausgeglüht werden. Derartige Kohlen habe ich von der Osram-Studiengesellschaft, später von dem Elektroschaltwerk Göttingen bekommen. Um eine Reinigung durch Bildung leichtflüchtiger Chloride schon bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, hat Heyne die Verwendung von CCl_4 neben einem indifferenten Gas vorgeschlagen. Zweitens wird die Heizung des Stabes durch direkten Stromdurchgang empfohlen, die nach seinen Angaben zu besseren Resultaten führt, aber umständlicher sei.

Um mir die unbedingt notwendigen Kohlen zu verschaffen, habe ich zahlreiche Versuche angestellt. Die ersten Kohlestäbe habe

ich so gereinigt, daß ein Lichtbogen (40 Amp.) zwischen dem dünnen, als Anode geschalteten Stab und einer dicken Kohle übergang. Durch Nachführen mit der Hand wurde der heiße Anodenbrennfleck über ein Stück der Spitze geführt und diese auf 2—3 cm einigermmaßen gereinigt.

Die der Hausleitung zu entnehmenden 45 Amp. reichten nur aus, um einen 2 mm starken Stab im direkten Stromdurchgang genügend zu erhitzen; dieser zeigte eine vorzügliche Reinheit. Für 5 mm-Stäbe brauchte ich eine stärkere Stromquelle; Herr Ing. Blumenstein in der Firma Schott und Gen., dem ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte, unterstützte mich in der entgegenkommensten Weise. Nach mehreren Versuchen wurde folgende Apparatur benutzt, sie sei nur kurz beschrieben, da sie nochmals geändert wurde.

Der senkrecht stehende Kohlestab (5×350 mm) wurde unten von einem feststehenden Graphitblock mit eingedrehter Graphitschraube gehalten. Ein auf die zentrale Bohrung unten aufgesetztes Kohleröhrchen diente als Stickstoffzuführung. Auf den Block aufgesetzt war ein Kohlerohr (60 mm Durchmesser). Das obere Stabende wurde ebenfalls von einem Graphitblock gefaßt, der durch einen Ring von Asbestzement gegen das Kohlerohr isoliert war. Dieser Block hing an einer Feder, so daß sein Gewicht ausgeglichen wurde und der Stab mechanisch wenig beansprucht war. Beim Einschalten dehnte sich der Stab zuerst um $\frac{3}{4}$ cm aus, um sich dann wieder zusammenzuziehen, so daß er nach dem Ausglühen fast $\frac{3}{4}$ cm kürzer war. Schwierigkeiten bereitete die starke Erhitzung des Kohlerohres, die nach einiger Zeit zu seiner Zerstörung durch Abbrand führte. Die so erhaltenen Kohlen zeigen eine vorzügliche Reinheit, sie wurden mit 180—200 Amp. 2 Minuten lang ausgeglüht.

Die Apparatur wurde, einer brieflichen Anregung Herrn Prof. Goldschmidts¹⁾ folgend, vereinfacht, indem das Kohlerohr weggelassen wurde. Die Stäbe werden in der gleichen senkrechten Anordnung an der Luft ausgeglüht, ein Abbrand tritt nicht ein. Der Strom steigt von 110 Amp. beim Einschalten schnell auf 180 Amp. und bleibt etwa $\frac{1}{2}$ Min. auf dieser Höhe, um dann erst langsam, dann schneller abzufallen. Dieser Abfall ist durch eine von außen beginnende Umwandlung in Graphit bedingt, der bei dieser Temperatur einen größeren Widerstand hat. Der Stab wird schließlich bis auf einen dünnen Kern umgewandelt und so mürbe, daß er an irgendeiner Stelle bricht. Die Stromstärke ist inzwischen bis auf 120 Amp. ge-

¹⁾ Ein ähnliches Verfahren ist von H. Bauer und H. Hörmann im Mineralogischen Institut Göttingen ausgearbeitet worden. Kohlen, die nach diesem Verfahren gereinigt sind, werden von der Firma Ruhstrat, Göttingen, in den Handel gebracht.

sunken. Da diese Stäbe nicht mehr gebohrt werden können, wurde nur so lange geglüht, bis der Strom um 5—10 Amp. gesunken war. Die dann gebildete Außenschicht von höchstens 0,5 mm Stärke läßt sich leicht abblättern. Sie stellt so einen Mantel zum Schutz gegen spätere Verunreinigungen dar. Der verbleibende Durchmesser von 4,5—4 mm genügt für die Verwendung als Elektrode. Die Umwandlung beginnt in einem Mattwerden der Oberfläche; hat diese Schicht von ganz lockerem feinem Kohlenstoff eine Stärke von einigen $\frac{1}{10}$ mm erreicht, so beginnt von außen ihre Umwandlung in Graphit. Sie schreitet nach innen fort, wobei immer eine dünne Schicht von Kohlepulver zwischen Kern und Graphitmantel liegt. Diese Umwandlung ist bei einer Stromstärke von 250 Amp. bereits nach 15" vollendet.

Kürzlich ist das Ausglühen ohne Schutzrohr auch von Russanow [34] angegeben, da er aber die benützten Stromstärken nicht nennt, sondern die in meinen Versuchen nicht bestimmte Temperatur, ferner zur Reinheitsprüfung den wenig geeigneten Funken verwendet, ist ein Vergleich mit meinen Ergebnissen nicht möglich.

In den ungereinigten Kohlen konnte ich 26 Elemente nachweisen: Be, B; Na, Mg, Al, Si; K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As; Sr, Ag, Cd, Sn; Ba, Pb. Nach der Reinigung sind außer dem gesamten Bor nur noch Spuren von Ca und Mg nachzuweisen, die möglicherweise nicht aus der Kohle, sondern aus dem Staub der am Bogen vorbeistreichenden Luft stammen. Ferner sind hin und wieder mit sehr schwachen Linien zu beobachten: Ti, Al, Fe, Si, Ba.

In einigen Versuchen wurde die Wirksamkeit von Tetrachlorkohlenstoff an Stäben von 4 mm \varnothing geprüft. Doch zeigen Stäbe, die 6 Min. lang in CCl_4 -Leuchtgas oder CCl_4 allein mit 40 Amp. geglüht worden waren, keinen Unterschied gegenüber reinem Leuchtgas oder Luft. Bei der Zuführung von größeren CCl_4 -Mengen setzt sich im Gegenteil eine glänzende Kruste von Kohlenstoff um den Stab. Es muß bezweifelt werden, daß das Cl in der kurzen Zeit in den Stab eindringen kann. Außerdem dürfte es bei der hohen Temperatur gar nicht zur Bildung von Chloriden kommen. Im Gegenteil, die Chloride würden sich auf dem heißen Stab in Karbide umsetzen.

Vorbereitung des Materials und der Kohleelektroden.

Das Material wurde mit Hammer und Meißel oder nur mit dem Stempel eines Diamantmörser abgequetscht. Unter dem stereoskopischen Mikroskop wurden die Splitter herausgelesen, die aus dem Innern stammen und frei von Verunreinigungen der Tektitoberfläche sind. Bei der weiteren Zerkleinerung im Diamantmörser gelangen nur geringe Eisenmengen in die Substanz, wenn jedes Reiben vermieden wird. Versuchsweise bis zur Staubfeinheit zerkleinerter Quarz nimmt so wenig Eisen auf, daß dies bei der Zerkleinerung der eisenreichen, weicheren Tektite nicht in Frage kommt. In einigen Fällen

wurde das so erhaltene Pulver für die Analyse verwandt, sonst wurde es in einer kleinen Reibschale weiter zerrieben.

Die Kohlestäbe werden in einem Stück Filtrierpapier zerbrochen und in zwei Elektrodenhalter eingesetzt. Diese bestehen aus einer Klammer mit Stiel und können am Bogenstativ befestigt werden. So können die Kohlen leicht für die Aufnahme des Materials gebohrt werden. Zuletzt wird die Kohle mit der Feile noch etwas zugespitzt. Hierbei tritt in sehr geringem Maße eine Verunreinigung mit Eisen ein. Will man sie beseitigen, so läßt man vor dem Einfüllen der Substanz für 10—15" einen Lichtbogen von 15—20 Amp. übergehen. Nach dem oben Gesagten und zahlreichen Prüfungen werden die aufgenommenen sehr geringen Mengen von Eisen wieder beseitigt. Gleichzeitig verschwinden mit Sicherheit die letzten Spuren leichtflüchtiger Bestandteile, wie Cu, Pb und Ag, sowie Staub und Filterfasern, die sich hin und wieder auf der Kohle vorfinden können.

Das Analysenpulver wird auf einem gekniffen Papier abgewogen und unter leichtem Klopfen gegen das Stativ in die Bohrung gefüllt. Es werden je nach dem Zweck 3—10 mg verwandt.

Verunreinigungen.

Im Anschluß an die Präparation des Materials müssen die Möglichkeiten einer Verunreinigung besprochen werden, die Spuren verschiedener Elemente vortäuschen können. Durch Aufnahmen von allen mit den Substanzen in Berührung kommenden Materialien kann man sich ein Bild von der Möglichkeit einer Verunreinigung machen, vor allem feststellen, ob seltene Elemente in größeren Konzentrationen vorkommen.

Die Analyse eines quantitativen Filters wurde so ausgeführt, daß das gekniffte Papier in den Bogen gehalten wurde und dort verbrennt. Es werden also die leichtflüchtigen Bestandteile bevorzugt erscheinen. Das Filter enthält: ++ Ca, Mg; + Ba, Si; Spur Na, Sr, Cr, Cu, Sn; — K, Be, Ag, Pb. Verschiedene Proben von Staub aus dem Labor ergaben: ++ Ca, Mg; + Si, Cu, Fe, Na; wenig Pb, Sn, Ag. Der Li-Gehalt einer Zigarette betrug etwa $\frac{1}{100}$ des K-Gehaltes; im Rauch der gleichen Zigarette, der von der glimmenden Spitze aufsteigt, konnte Na nachgewiesen werden. In 0,1 ccm Leitungswasser ließen sich nachweisen: Na, Ca, Mg, Sr, Ba?, Mn, Fe (Cu); im destillierten Wasser: Na und Cu; in doppelt destilliertem Wasser: nichts. Kupfer tritt gern als Verunreinigung auf, da bei der allgemeinen Verwendung von kupferhaltigen Werkzeugen eine sichere Fernhaltung dieses sehr empfindlichen Elementes schwierig ist. Kupferbestimmungen sind daher nur mit großer Vorsicht auszuführen. Da in zu verschiedenen Zeiten gepulverten Tektiten ein verschiedener Cu-Gehalt auftrat, wurden die Aufnahmen unter größter Sorgfalt wiederholt. Die ausgelesenen Splitter wurden mit HNO_3 ausgekocht, mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Nach der Zerkleinerung im Mörser wurden sie sofort aufgenommen. Der Kupfergehalt war in jedem Falle bedeutend niedriger.

Brennen die Elektroden während der Aufnahme zu weit herunter, so daß die Elektrodenhalter stark erhitzt werden, dann kann von diesen Cu, aber auch Zn, Cd, As und Ni in den Bogen gelangen. Dies wird kenntlich an dem Auftreten gegen Schluß der Aufnahme. Übrigens können auch die Kohlen Spuren von Kupfer enthalten, weswegen bei einer Kupferbestimmung immer erst die reinen Kohlen aufgenommen werden.

Wird mit Elementen in größeren Mengen gearbeitet, die auch bei einer Spurensuche bestimmt werden sollen, so ist große Sauberkeit zu beobachten, wenn man eine Verunreinigung des Arbeitsraumes und damit der späteren Analysen vermeiden will. So erklären sich einige überraschende Nachweise. Bei einer Reinheitsprüfung von Ag wurde Hg gefunden, das von dem sehr feinen Silberpulver aus der Luft aufgenommen worden war.

In anderen Analysen wurde unerwartet Thallium gefunden, bis festgestellt werden konnte, daß auf einem der Arbeitsplätze vor Jahren Clericilösung verschüttet worden war. Daraufhin konnte diese Verseuchung beseitigt werden. Ag wird sehr leicht durch die photographische Arbeit eingeschleppt. Wird im Arbeitsraum Magnesiumband verbrannt, so läßt sich in einer folgenden Aufnahme reiner Kohle der Einfluß des Staubes nachweisen.

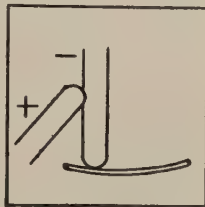


Abb. 4. Eindampfen von Lösungen auf der Kathodenspitze.

Zu Anfang meiner Untersuchung verwandte ich nicht völlig reine Kohlen. Dadurch wurden beim Abbrand einer tiefen Bohrung die schwerflüchtigen Verunreinigungen der Kohle in der Schmelze angereichert und täuschten zum Schluß durch größere Intensität als bei der vorhergehenden Reinheitsprüfung einen Gehalt in der Substanz vor.

Die Bogengase werden durch einen Abzug entfernt. Ein völliger Einbau in einen Kasten ist nicht notwendig, da eine Verunreinigung während des Brandes nur durch den Staub der Luft zu befürchten ist. Dagegen ist so die Reinhaltung des Bogenstatives am leichtesten möglich.

Aufnahme von Lösungen.

Bei größeren Mengen kann die ganze Kohle im Vakuum getränkt werden, sonst werden kleine Mengen auf der Spitze eingetrocknet. Hierzu wird ein Tropfen (0,1 ccm) auf einem Uhrglas an die Spitze der Kathode gehalten, nachdem die Kohlen in die Lage von Abb. 4 gebracht und durch Strom (5 Amp.) schwach geheizt sind. Die Flüssigkeit zieht seitlich 1—2 mm an der Kohle herauf und verdunstet hier. Bei größeren Mengen (1 mg in 0,1 ccm) wird auch der an dieser Stelle abgeschiedene Salzring sichtbar. Die Nachteile, die sich beim Eindampfen von aufgebrauchten Tropfen über einer Flamme zeigen, sind vermieden: keine Verunreinigung durch die Gasflamme und Absatz des Rückstandes möglichst nahe der Spitze. Mengen unter 0,1 ccm sind natürlich noch bequemer auf-

zutragen. So konnten einzelne Stellen einer Meteoritenplatte untersucht werden, indem ganz geringe Mengen durch einen kleinen Tropfen HNO_3 gelöst und dieser von der Spitze einer Kohlelektrode aufgesogen wurde.

Die Aufnahme.

Zünden. Nach dem Einfüllen wird der Bogen durch kurzes Senken der Anode bei offenem Spalt gezündet und auf eine Länge von etwa 1 cm auseinandergezogen. Das Zünden erfolgt mit entsprechend niedriger Stromstärke, um zu vermeiden, daß die Substanz sofort herausgeblasen wird.

Abbrand und Materialzufuhr. Der Kathodenbrennfleck wandert um den Rand der Bohrung, sein Durchmesser nimmt mit der Stromstärke zu, so daß er bei 11 Amp. einen großen Teil der Spitze bedeckt. Sind die Wände der Bohrung abgebrannt, so sitzt er ruhig auf der entstehenden Kohlespitze. Nur kurze Zeit bedeckt er die Schmelze oder einige kleine Tröpfchen, die dann sofort lebhaft verdampfen oder zur Seite rücken.

Durch den Abbrand der Kohle kommt immer neues Material in die Nähe des Brennfleckes und verdampft in den Bogen. Eine Beobachtung des Bogens zeigt die hierbei auftretenden starken Wechsel. Die geschmolzene Substanz kann z. B. auf dem Boden der Bohrung bleiben, oder sie zieht sich schon zu Anfang herauf und sitzt dann in einzelnen Tröpfchen auf dem Rande der Bohrung. So wie nun der Brennfleck bei seiner Wanderung einen solchen Tropfen trifft, ändert sich sprunghaft die Verdampfung. Da sich weiterhin die Substanz in verschieden zusammengesetzte Schmelzen trennen kann, ähnlich einem Hochofenprozeß in Schlacke und Eisen, so wechselt auch die Zusammensetzung des Dampfes, sobald der Brennfleck einen solchen Tropfen erreicht. Diese Trennung der Substanz nach ihrem chemischen Verhalten auf der Kohle ist natürlich von der Zusammensetzung der Substanz abhängig.

Aufnahmen mit gleichmäßig verschobener Kassette.

Um diese verschiedenen Änderungen während des Brandes zeitlich getrennt aufnehmen zu können, wird die Kassette durch einen Motor mit Übersetzung gleichmäßig weitergedreht. Die dann auf die Platte wirkende Belichtungszeit ($\frac{1}{2}$ —10'') ist abhängig von der Höhe der Spaltblende (0,1—0,6 mm) und der Geschwindigkeit der Verschiebung (3 und 15 mm/Min.). Die Beleuchtung erfolgt unter Verwendung der für Gesamtaufnahmen angegebenen Anordnung (S. 376), die eine gleichmäßige Zusammenfassung des emittierten Lichtes gestattet.

Die genannten kurzzeitigen Wechsel in der Verdampfung lassen sich vorzüglich feststellen und untersuchen.

Verluste während des Brandes.

Bereits während oder nach dem Zünden können Teile herausgeschleudert werden, wenn diese feucht sind oder leicht Gase abgeben. Genügt es nicht, beim Zünden mit niedriger Stromstärke zu beginnen, so muß die Substanz vorher getrocknet oder geglüht werden. Dies läßt sich sehr leicht und sicher erreichen, wenn die beiden Kohlen seitlich unter Strom zur Berührung gebracht werden, wobei zweckmäßig die Stromrichtung gewechselt wird. Durch verschieden starkes Andrücken der Kohlen läßt sich der Widerstand und damit die Temperatur leicht regeln. Wasserhaltige Mineralien (Gips) lassen sich entwässern, so daß jedes Herausspritzen vermieden wird. Die pulverförmigen Eichmischungen können in der Bohrung selbst geglüht oder eingeschmolzen werden. Damit wird jede andere Vorbehandlung überflüssig und eine homogene Eichmischung erhalten, die in ihrem Zustand dem Untersuchungsmaterial weitgehend entspricht.

Während des Brandes können vor allem Metalle (z. B. Quecksilber, Blei, Eisen) durch zu starkes Sieden herausgeschleudert werden. Dem geht meist ein heftiges Sprühen voraus, dann muß sofort die Stromstärke vermindert werden. Mengen über 10 mg sind bei den gewählten Abmessungen der Kohlen nur schwierig ohne Verlust zu verdampfen. Meist brennt die Bohrung schneller herunter, so daß schließlich einzelne Tropfen auf der Spitze sitzen bleiben und dann meistens herunterrollen. So treten Verluste besonders an hochsiedenden Elementen ein. Auch in Taf. VI, 9 ist das plötzliche Abbrechen der Linien durch das Herunterspringen der Schmelze verursacht.

Fraktionierte Destillation.

Die Trennung der Elemente nach ihrem Siedepunkt bzw. dem ihrer Oxyde ist von grundlegender Bedeutung für die Spektralanalyse im Lichtbogen. Sie allein ermöglicht es, noch sehr geringe Mengen eines Elementes zu bestimmen, wenn dieses früher oder später als die Hauptmenge der Substanz siedet. Daher werden während des Brandes mehrere Spektren von 20—60'' Dauer gemacht. Es erscheinen z. B. bei Tonen oder Tektiten in der ersten Aufnahme die geringen Mengen von Pb, Sn, Ge, Ga und Cu; dann folgen die Alkalien, weiterhin Cr, Mn, Fe, Ni und Mg, Si, Al. Die höchsten Siedepunkte haben Ca, Ba und Sr, ferner Ti und Zr.

In verschiedenen Versuchen wurde geprüft, wann ein leichtflüchtiges Element aus der Substanz verdampft. Aufnahmen von feinstem und gröberem Tektitpulver zeigen, daß Blei in allen Fällen in der ersten Aufnahme erscheint, dagegen hält sich Ga in dem gröberen Pulver etwas länger. Es wurde ferner untersucht, in welcher Zeit Quarzpulver in einer Bohrung schmilzt. Es wurden

in eine 8 mm tiefe und 1,5 mm weite Bohrung 8 mg SiO_2 eingefüllt und nach 10, 40 und 80" Brand bei 10 Amp. die Bohrung geöffnet. Die geschmolzenen SiO_2 -Kügelchen wogen 0,5, 2,5 und 4,5 mg, darunter saß eine Zone von gesintertem Pulver, unter dieser das unveränderte Material. Der Quarz schmilzt also erst verhältnismäßig spät, es scheint also ein Schmelzen für die Verdampfung leichtflüchtigster Beimengungen (Ge!) nicht notwendig zu sein, allerdings muß sie durch feine Pulverung erleichtert werden. Man vergleiche damit auch die Analyse von Gesteinen auf Quecksilber, das nach Angabe von Stock [38] bei 800° ausgetrieben wird. Um leichtflüchtige Elemente zu bestimmen, wird die Substanz in eine 6—8 mm tiefe Bohrung gefüllt, etwa 2 mm unterhalb des Randes bleiben frei.

Genau so ist auch die Anreicherung der hochsiedenden Elemente zu erreichen. Seltene Erden, V, Zr, erscheinen in den letzten Aufnahmen, wenn die Substanz vorher, am besten aus einer flachen Bohrung, verdampft wird.

Für die Tektitaufnahmen verwandte ich eine 5—7 mm tiefe und 2 mm weite Bohrung; die Dauer des Brandes wurde so eingerichtet, daß in den ersten zwei Aufnahmen zu 30" nur die leichtflüchtigen Bestandteile erscheinen. Während der weiteren, abwechselnd 50" und 1—3" belichteten Aufnahmen verdampft die Hauptmenge. Die Aufnahme wird etwa 2 Min., nachdem die Bohrung abgebrannt und alles sichtbare Material verdampft ist, beendet. Die Einschaltung kurz belichteter Streifen ist für die qualitativen Bestimmungen in dem stark geschwärzten Gebiet der CN-Banden vorteilhaft, aber für quantitative Schätzungen wegen des kurzzeitigen Wechsels in der Verdampfung nur mit Vorsicht zu gebrauchen.

In 5 Aufnahmen zu je 50" von Germaniterz (Tsumeb) konnte folgende Verdampfungsfolge gefunden werden: Hg, As, Ge, Cd, Zn, Pb, Sb, Sn, Ga, Ag, Cu. Diese Fraktionierung läßt sich besser durch Aufnahmen mit bewegter Kassette untersuchen. Taf. VI, 9 zeigt die Aufnahme von demselben Germaniterz aus einer 8 mm tiefen Bohrung, es sind folgende Elemente bezeichnet: Ge, Zn, Cu. Cu siedet erst stark, nachdem die Bohrung bis auf 1 mm oberhalb des Cu-Regulus abgebrannt ist. Doch genügte die Temperatur nicht, um alles Cu zu verdampfen, der Rest sprang von der Kohle herunter, nachdem die Bohrung abgebrannt war. Die Aufnahme des aufgefangenen Kügelchens zeigte, daß sich seine Zusammensetzung durch weitere Fraktionierung nur noch unbedeutend ändert.

Aufnahme der mit Kohlepulver gemischten Substanz.

Die zahlreichen Unregelmäßigkeiten, die bei den quantitativen Aufnahmen unter Umständen recht stören, können durch eine Mischung der Substanz mit Kohlepulver ganz wesentlich vermindert werden. Die Substanz (ca. 5—10 mg) wird mit etwa der dreifachen Menge reinen Kohlepulvers gemischt und in die 3 mm weite und 4—8 mm

tiefe Bohrung eingedrückt. Der letzte Millimeter wird mit Kohlepulver allein ausgefüllt, um Substanzverluste beim Zünden zu vermeiden. Der Brennfleck sitzt ruhig in der Bohrung, der Bogen brennt ähnlich, wie bei der Verwendung von Dochkohlen. Stoßweise Verdampfung, Materialverluste durch Verspritzen und sprunghafte Änderung der Dampfzusammensetzung (Vergleich von Mg- und Fe-Linien) konnten nicht mehr beobachtet werden.

In Taf. VI, 10 ist die gleiche Germanitmenge wie in Taf. VI, 9 mit Kohle gemischt aus einer gleich tiefen Bohrung aufgenommen. Die Fraktionierung kommt weniger deutlich zum Ausdruck, doch läßt sie sich in dem verschiedenen Beginn und Ende der Linien erkennen. (Vergleiche Ge, Zn und Cu!) Nach etwa 1 Minute stellt sich ein konstantes Sieden aller Elemente ein, dann fallen nach etwa 3 Minuten zuerst die leichtflüchtigsten Elemente aus, sobald die Temperatur der tiefsten Substanzteile ihren Siedepunkt überschritten hat. Mit dem Ende der Füllung brechen die Cu-Linien scharf ab, es bleiben nur geringe Mengen zurück, die sich auf der unteren Kohle wieder niedergeschlagen haben.

Die hohe Konstanz macht diese Technik für quantitative Aufnahmen sehr geeignet, wie einige mit sehr gutem Erfolg durchgeführte Analysen von sulfidischen Erzen zeigen.

Aufnahmen bei vermindertem Druck.

Weiterhin wurden Aufnahmen bei vermindertem Druck und in verschiedenen Gasen ausgeführt. Doch ließen sich keine Änderungen erzielen, die mit Vorteil für die Spektralanalyse verwendet werden können. In Luft treten bei abnehmendem Druck (450, 70 und 8—12 mm) zahlreiche und scharfe Banden auf, auch erscheinen die Funkenlinien des Kohlenstoffs. Dagegen verschwinden die Linien der Kohleverunreinigungen, auch Bor wird sehr schwach. Es zeigte sich ferner die Notwendigkeit, den Bogen in sauerstoffhaltiger Luft zu brennen, damit durch den Abbrand der Kohleelektroden immer genügend Substanz nachgeliefert werden kann.

Qualitative Auswertung.

Zur Bestimmung der Elemente werden die letzten oder empfindlichen Linien aufgesucht, die bei der niedrigsten Konzentration noch zu erkennen sind. Ihre Auswahl wurde sorgfältig durchgeführt, da die Angaben der Literatur nicht ohne weiteres übernommen werden können. Hierzu habe ich eine größere Anzahl von Linien jedes Elementes in einer Tabelle vereinigt und ihre Lage und Intensität im Spektrum bestimmt, ferner festgestellt, ob Koinzidenzen mit anderen Linien oder Banden möglich sind. Ebenso werden alle Erfahrungen über die Nachweisbarkeit in verschiedenen Grundsubstanzen, wie auch die Termelage angegeben. Die hiernach für den Nachweis in Tektiten, allgemein auch in Gesteinen „besten“ Linien [29] sind S. 389

angegeben. Es muß ausdrücklich bemerkt werden, daß die Auswahl speziell für die durchgeführte Untersuchung nach der beschriebenen Methode gilt; ändert sich etwas daran, so muß ich unter Umständen geeignete Linien aus dieser Tabelle neu heraussuchen. Es ist ein Vorteil der fraktionierten Destillation, daß Elemente getrennt werden können, deren Linien sich sonst überdecken.

Direkt über das Hauptspektrum wird durch die seitlich aufgestellte Eisenbogenlampe ein Eisenspektrum photographiert. Von diesem wurde eine Vergrößerung durch Nachzeichnen eines auf das Papier projizierten Spektrums hergestellt und mit Wellenlängen versehen. Alle irgendwie benutzten Linien habe ich in ihrer Lage zu den Eisenlinien hierin angegeben und auch alle sonstigen Beobachtungen im Laufe der Zeit vermerkt. Unbekannte Wellenlängen werden durch einfache Interpolation zwischen zwei bekannten Eisenlinien erhalten; das Ausmessen größerer Strecken und die Benutzung der Interpolationsformeln nach Hartmann ist überflüssig. Auch sind die Abstandsänderungen im Spektrum, die durch die verschiedensten Einflüsse bedingt sein können, ohne Belang, da das Eisenspektrum jedesmal gleichzeitig aufgenommen wird. Wird irgendeine Linie gesucht, so gelingt dies schnell und leicht, da ihre Lage zum Eisenspektrum aus der Zeichnung zu ersehen ist.

Ein Element ist nachgewiesen, wenn seine „beste“ Linie vorhanden ist. Je nach dem Siedepunkt kann sie in den ersten, mittleren oder letzten Spektren erscheinen. So ist eine Bleilinie nur in den ersten, eine Zirkonlinie in den letzten Aufnahmen zu erwarten. Ferner muß die Linie das ihr eigentümliche Aussehen haben, die meisten sind ja durch ihre spindelförmige Gestalt leicht von den Banden zu unterscheiden. Au, Hg, Zn und As sind an ihrer nur geringen Verstärkung vor der Kathode kenntlich.

Betrachtung der Platten.

Zur Betrachtung und Ausmessung der Platten wurde je nach dem Zweck eine Lupe, ein Meßmikroskop oder ein Spektrenprojektor benutzt.

Schwache und schmale Linien sind bei der notwendigen starken Vergrößerung ($20\times$) und dem angewandten Plattenmaterial oft schlecht zu erkennen, da die einzelnen, jetzt getrennt sichtbaren Silberkörner das Bild zerreißen. Um diese unkenntlich zu machen, sind verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, z. B. durch schnelle Bewegung der Platte in Richtung der Linie das Bild der Körner zu verwischen. Auch die Verwendung von Zylinderlinsen gibt eine vorzügliche Verzeichnung, da aber auch jedes Staubkorn oder Loch in der Platte eine Linie vortäuschen kann, sind sie nicht geeignet [45]. Als zweckmäßig fand ich ein Strichgitter¹⁾, welches so auf das Okular gelegt wird, daß die Striche senkrecht

¹⁾ 40 Striche auf den Millimeter, die schwarzen Striche sind etwa so breit, wie die hellen Zwischenräume.

zu den Linien verlaufen. Dann gibt jeder Punkt der Platte außer dem jetzt bedeutend geschwächten direkten Bild einige Beugungsspektren auf jeder Seite. Diese überdecken sich, so daß die Silberkörner nur noch ganz schwach zu erkennen sind; die Linie erhält eine gleichmäßige flächenhafte Schwärzung. Ferner bleiben Plattenfehler (helle und dunkle Punkte) als solche kenntlich, ohne eine Linie vorzutäuschen. Ein weiterer Vorteil: das Fadenkreuz erscheint bedeutend feiner, wodurch die genaue Einstellung der Linie erleichtert wird.

Der in der letzten Zeit ebenfalls von mir benutzte Spektrenprojektor der Firma Carl Zeiss ist ein ganz vorzügliches Hilfsmittel zur Auswertung und Ausmessung. Die Linien können bequem nachgezeichnet werden, um ihre Abstände schnell mit anderen Spektren zu vergleichen. Eine Ausmessung mit einem geeigneten Maßstab ($\frac{1}{2}$ -mm-Teilung) gibt auf kurze Strecken fast die gleiche Genauigkeit wie das Meßmikroskop. Das 20fach vergrößerte Bild erlaubt bei seinem großen Gesichtsfeld drei Spektren gleichzeitig in bequemer beidäugiger Beobachtung zu überblicken. Wird das Spektrum schräg von vorn beobachtet, so werden auch die schwächsten Linien sichtbar. Eine photographische Wiedergabe von Spektren in beliebiger Vergrößerung macht keinerlei Schwierigkeiten.

Quantitative Bestimmung.

Für eine Gehaltsbestimmung kommen zwei Methoden in Betracht, die beide von mir angewandt wurden.

1. Die Methode der Vergleichsspektren, bei der die Intensität der Linie des gesuchten Elementes in der Probe verglichen wird mit der Intensität derselben Linie in Eichmischungen bekannter Zusammensetzung. Aus der Gleichheit in beiden Spektren wird auf Gleichheit des Gehaltes geschlossen. Hier werden also die absoluten Intensitäten geschätzt und verglichen.

2. Die Methode der homologen Linienpaare. Hier werden die Linien des gesuchten Elementes mit Linien der Grundsubstanz in derselben Aufnahme verglichen, nachdem in eine Eichprobe die Linienpaare festgestellt sind, die bei einer bestimmten Konzentration intensitätsgleich werden. Die Erweiterung dieser Methode durch photometrische Messungen ist von verschiedenen Forschern, besonders Scheibe [35], ausgeführt.

Eichmischungen.

Zu ihrer Herstellung werden sehr reine Grundsubstanzen G mit wechselnden Mengen von Zusatzsubstanzen Z vermischt. Hohe Reinheit von Z ist nicht nötig, da geringe fremde Beimengungen keinen Einfluß haben. Es können auch statt der Oxyde mit Vorteil entsprechende Mengen von Silikaten, wie Zirkon oder Beryll, verwandt werden.

Um eine gute Durchmischung der Pulver zu erhalten, wurden meist nur 100 mg gemischt und 10 Minuten in der Reibschale gründlich durchgerieben. Verdünnungsreihen, die doppelt hergestellt wurden, zeigen keine Unterschiede. Die Reinigung der Reibschale beim Übergang zu niedrigeren Gehalten erfolgt am besten durch Ausreiben mit Quarzpulver. Die festen Eichmischungen haben gegenüber den Lösungen den Vorteil unbegrenzter Haltbarkeit. Diese wurden jeweils aus $\frac{1}{10}$ n Vorratslösung verdünnt und sofort aufgenommen, um einer Gehaltsveränderung vorzubeugen.

Die Zusammensetzung der Eichreihen wie der Analysen ist in Gewichtsprozenten der Oxyde angegeben. Für die Auswertung nach der Methode der homologen Linien wurde der Quotient q gebildet, der angibt, wieviel Gramm eines Oxydes der Zusatzsubstanz auf 100000 eines zweiten Oxydes in der Grundsubstanz kommen. Soll beispielsweise durch Vergleich von Cr- mit Fe-Linien der Cr_2O_3 -Gehalt auf den FeO-Gehalt bezogen werden, so ergibt sich q aus

$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{FeO}} = \frac{q}{100000}; \quad q_{\text{Fe}} = 100000 \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}.$$

Nur in Fällen, wo kein Mißverständnis möglich ist, ist der Zusatz Fe neben q zur Kennzeichnung der Grundsubstanz weggelassen.

Es wurde eine große Zahl von Eichmischungen erhalten, indem bestimmte Grundsubstanzen mit verschiedenen Gehalten an Zusatzsubstanzen versehen wurden. Durch weitere Zumischungen ergaben sich Eichmischungen mit einer dem Untersuchungsmaterial ähnlichen Zusammensetzung, z. B.¹⁾:

- E 5 G: Fe_2O_3
 Z: Cr, Ni, Mn, Co.
 q_{Fe} : 10000, 5000, 2000, 1000, 500, 200, 100, 50, 20.
- E 5b G: 76 % Al_2O_3 , 24 % Fe_2O_3 .
 Z: Cr, Ni, Mn, Co.
 q_{Fe} : 10000, 5000, 2000, 1000, 500, 200, 100, 50, 20.
- E 5a G: 81,5 % SiO_2 + 14 % Al_2O_3 + 4,5 % Fe_2O_3 .
 Z: Cr, Ni, Mn, Co.
 q_{Fe} : 5000, 2000, 1000, 500, 200, 100, 50, 20.
- E 16 Mischungen im Verhältnis der Tektitzusammensetzung.

Die 16 leichtflüchtigen Elemente Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Te wurden gemeinsam mit einer Grundsubstanz von SiO_2 und $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ in verschiedenen Konzentrationen gemischt.

Für die Eichmischungen wurden folgende Grundsubstanzen benutzt:

Na, K. Das benutzte Na_2SO_4 und K_2SO_4 war frei von seltenen Alkalimetallen.

¹⁾ Die q_{Fe} -Zahlen beziehen sich auf jedes einzelne der Zusatzelemente.

Mg. Durch Glühen von Magnesiumkarbonat (Merck) konnte ein sehr reines MgO erhalten werden.

Ca. Da auch die reinsten Präparate noch erhebliche Mengen von Sr enthalten, wurde nach den Angaben von Noll [30] ein Sr-freies Sulfat hergestellt.

Ti. Das Präparat war frei von V und Zr.

Fe. Zahlreiche Proben wurden untersucht, um Ni-freies Eisen zu erhalten. Dabei ergab sich, daß einige schwache Eisenlinien, die mit starken Ni-Linien zusammenfallen sollen, nicht Fe- sondern Ni-Linien sind. Im Carbonyleisen, bezogen von der I.G. Ludwigshafen, konnten durch Vergleich mit reinem Fe_2O_3 zahlreiche Ni-Linien nachgewiesen werden, die nur z. T. mit Fe-Linien zusammenfallen. Zu dieser Prüfung wurden die Spektren mit einem Autokollimations-spektrographen vierfacher Dispersion aufgenommen. Die verwandten Ni-Linien Ni 3414,8 und 3050,8 fallen im Bogen nicht mit Fe-Linien zusammen. In dem Präparat Fe_2O_3 nach Brand (Merck) wurde ein sehr geeignetes und reines Material gefunden.

Hier seien die Analysen verschiedener der untersuchten Eisensorten angegeben, die alle mehr oder weniger Ni enthalten, nur die aus Spateisen erschmolzenen Eisen scheinen frei von Ni zu sein.

	Ni %	Mn %	Cr %
Diamantmörser (Zur Zerkleinerung der Tektite verwandt)	—	0,1	—
Carbonyleisen	0,01	—	—
Drillbohrer	0,03	0,1	0,1
Nagel	0,1	0,1	0,02
„Silberstahl“	0,1	0,03	0,03
Vierkanteisen	0,03	0,03	0,01
Spateisen von Metzenseifen	—	n. b.	—

Ferner treten u. U. noch Co, Sn, Ge auf.

Al. Da die Herstellung von Ga-freiem Al weder durch mehrfaches Umkristallisieren von Alaun, noch durch Umfällen mit NH_3 gelingen wollte, wurde Kryolith, der nach den Angaben von Goldschmidt und Peters fast frei von Ga ist (< 0,0005 %) [5], als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Al_2O_3 benutzt.

Si. Hierzu wurde Bergkristall vom Gotthard, daneben auch Abfälle von optischem Quarz verwandt. Für die meisten Zwecke genügte die Verwendung von Dörentruper Kristallquarzmehl.

Bei den Zusatzsubstanzen sind gleichzeitig auch die für den Nachweis geringster Mengen benutzten Linien angegeben.

Li 3232,7. — **Rb** 4201,8. — **Cs** 4555,3. Eine Bestimmung dieser Elemente ist nur im Alkaliauszug möglich, um Koinzidenzen mit Fe-, Ba- und Ti-Linien zu vermeiden [10].

Be 2348,6. Zu den Eichmischungen wurde Beryll verwandt.

Sr 4077,7; 4215,5; 4607,3. — **Ba** 4554,0; 4934,1. Beide wurden als Sulfate verwandt. Die qualitative Bestimmung erfolgt am besten in wegen der Untergrundschwärzung nur kurz belichteten Spektren.

Zr 2571,4; 3392,0; 3438,2. Beigemischt wurde sowohl Zirkon (Espailly b. Puy) sowie ZrO_2 .

Hf 2638,7; 2773,4. Die Linien wurden nach den Literaturangaben in Aufnahmen von Zirkon und Cyrtolith von Hybla, Ontario aufgesucht und ausgemessen.

V 2924,0; 3102,3; 3183,4/84,0/85,4. 3102,3 wird von Ni überdeckt, ist aber nach dessen Verdampfen leicht zu finden.

Cr 2677,2; 4254,3. Für die Methode der homologen Linienpaare kommt nur die letzte Linie in Betracht, dagegen ist die zuerst genannte Funkenlinie zum Nachweis geringster Absolutmengen empfindlicher (s. S. 374).

Mn 3170,3. — **W** 2947,0. — **Mn** 2576,1; 2798,3; 2801,1.

Co 2407,3; 3405,1; 3453,5. In Tektiten ist besonders die letzte geeignet, die kurzwellige Linie wird durch Banden gestört.

Ni 3414,8; 3050,8. Diese nicht mit Eisenlinien koinzidierenden Linien wurden zum Nachweis verwandt. Die empfindlichen Funkenlinien Ni 2320,08, 2312,36 und 2310,99 werden durch Banden überlagert.

Cu 3247,5; 3274,0.

Ag 3280,7; 3382,9. Die erste Linie kann durch Fe 3280,3 gestört werden, da aber das Silber noch vor dem Eisen verdampft, ist es noch in den geringsten Konzentrationen nachzuweisen.

Au 2676,0. Beigemengt wurde festes Goldchlorid. Für dieses und die drei nächsten Elemente ist die geringe Glimmschichtverstärkung charakteristisch.

Zn 3345,0; 3345,5.

Cd 2288,03. Die sehr empfindliche Linie wird nur bei sehr hohen As-Gehalten von As 2288,14 überstrahlt. Auch in sehr reiner Kohle liegt an dieser Stelle eine Bande.

Hg 2536,5. Für den Nachweis in dem zugänglichen Spektralbereich kann nur diese verhältnismäßig schwache Interkombinationslinie verwandt werden. Erleichtert wird der Nachweis durch das sehr frühe Erscheinen des am niedrigsten von allen genannten Elementen siedenden Hg.

Ga 2943,6. Nur bei Gegenwart von mehreren Prozent Ni wird der Nachweis gestört. Das benutzte Oxyd wurde aus reinstem Metall hergestellt.

In 3256,1; 3039,3. Beigemischt als Sulfat. Beide sehr empfindliche Linien werden gestört, die erste durch Mn, die letzte durch Ge und eine sehr schwache Fe-Linie.

Tl 2767,9. Das Sulfat wurde aus Clericilösung hergestellt.

Ge 2651,1. Diese empfindlichste Linie erscheint bereits in den ersten Aufnahmen, später wird ihre Stelle von einer Bande eingenommen.

Sn 2840,0. Diese Linie wird nur bei sehr hohen Cr-Gehalten durch eine schwache Cr-Linie überdeckt; doch erscheint das Sn früher als Cr.

Pb 2833,1. Die sehr starke Linie 4057,8 läßt sich nur bei sehr großer Dispersion verwenden, dann dürfte sie allerdings noch geeigneter sein, als die genannte.

As 2349,8. Die Linie fällt auf eine kräftige Bande, so daß hierdurch und durch die geringe Verstärkung der Nachweis sehr verschlechtert wird.

Sb 2598,1. — **Bi** 3067,7. — **Te** 2385,8.

Auswertung nach der Methode der Vergleichsspektren.

Bei Anwendung einer schwachen Vergrößerung kann man die Schwärzung einer Linie in der Probe und der Eichmischung nur vergleichen, wenn sie schnell nacheinander oder am besten gleichzeitig

im Gesichtsfeld erscheint. Liegen dagegen mehrere Sekunden zwischen der Betrachtung der zu vergleichenden Linien, so gelingt ein Vergleich nur bei Anwendung einer starken Vergrößerung. Denn diese vermittelt einen flächenhaften Eindruck von der Linie, der sich leichter im Gedächtnis behalten läßt. Durch zahlreiche Aufnahmen läßt sich eine Unsicherheit vermeiden, die durch die verschiedene Ausbildung der Linien entsteht. Denn die gleiche Menge — dies bezieht sich hauptsächlich auf die leichtflüchtigen Bestandteile — kann eine kurze und dicke oder lange und dünne Linie geben, ja nachdem, ob sie allein im Bogen verdampft oder durch weitere Elemente die Glimmschicht verbreitert wird.

Der Vergleich von Dupletts, allgemein von Multipletts wird durch das bekannte und konstante Intensitätsverhältnis erleichtert.

So ist z. B. die Cu-Linie

3247 doppelt so stark

wie 3274. Wäre also

nicht Cu 3247, sondern

3274 in der Eichmischung

gleich mit Cu 3247 in der

Probe, so hat diese nur

den halben Gehalt wie

die Eichmischung.

Zur Schätzung der

Linien nach ihrer Stärke wurde eine erfahrungsmäßig festgelegte Skala

angewandt, deren Stufen, wie sich später zeigte, einem Gehaltsunter-

schied von 1:3 entsprechen.

Bei der Auswertung mit dem Spektrenprojektor wird die Linie

vorteilhaft mit einer Reihe abgestufter, auf Papier gezeichneter

Linien verglichen, die direkt neben das Bild der Spektrallinie gehalten

werden.

Die Grenzkonzentration bzw. die geringste nachweisbare Menge

muß für jedes Element bekannt sein, wenn die Angabe, daß ein Element

nachgewiesen ist oder nicht, einen Sinn haben soll. Sie läßt sich in

den Eichmischungen leicht feststellen, wenn man sicher ist, daß die

Grundsubstanz frei von diesen Elementen ist.. Daher wurden alle

Eichmischungen wesentlich weiter, bis zu $\frac{1}{100}$, verdünnt, als sich

noch eine Spur nachweisen ließ. Bleibt dagegen ein konstanter Ge-

halt auch bei den niedrigsten Konzentrationen, so läßt sich dieser

doch mit Hilfe schwächerer Linien bestimmen (z. B. Vergleich von

Pb 2833 mit der etwa 10mal schwächeren Pb 2873).

Weiterhin wurden Lösungen verwandt und die Empfindlichkeit

für Pb, Ag und Cu direkt bestimmt. Die Übereinstimmung ist eine

zufriedenstellende.

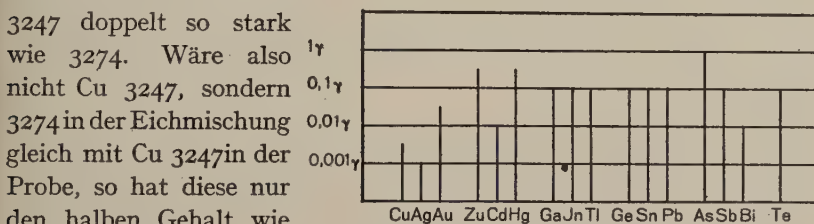


Abb. 5. Geringste nachweisbare Menge.

Die Methode der homologen Linien.

Die Methode der homologen Linien in Glimmschichtaufnahmen erfordert, daß sich die zu vergleichenden Linien möglichst gleich (homolog) verhalten. Damit werden verschiedene Forderungen aufgestellt, die sich keineswegs alle erfüllen lassen.

1. Die Linien dürfen bei einem Wechsel der Anregungsbedingungen oder bei Anwesenheit anderer Elemente ihr Intensitätsverhältnis nicht ändern. Daher werden meist nur die konstanteren Bogenlinien gewählt.

2. Die Siedepunkte müssen möglichst übereinstimmen, was nur selten der Fall sein wird. Auch die Verdampfung von Cr und Ni läuft nicht mit der des Eisens parallel, doch sind die Unterschiede nur gering, da die Hauptmengen zu gleicher Zeit verdampfen.

Die Gleichartigkeit der Tektite bedingt, daß ein Einfluß der Grundsubstanz beim Vergleich der einzelnen Aufnahmen nicht in Frage kommt. Daher ist auch die relative Bestimmung eines Unterschiedes in diesen genauer, als die absolute Gehaltsangabe durch Vergleich mit Eichmischungen.

Zwei homologe Linien lassen sich vergleichen, wenn sie benachbart und ihre Schwärzungen nicht zu stark sind. Hierzu ist der Spektrenprojektor infolge seines großen Gesichtsfeldes besonders geeignet. Liegen die Linien weit getrennt, so kann auch der wechselnde Untergrund oder die wechselnde Gradation der Platte stören.

Einige homologe Linienpaare für die Bestimmung in Glimmschichtaufnahmen.)

Bestimmung von Sr und Ba in Ca. Die höheren Siedepunkte von BaO und SrO gegenüber CaO ändern das Linienverhältnis im Verlaufe einer Aufnahme, so daß nur die letzten Spektren nach Verdampfen der Hauptmenge Si, Al usw. zum Vergleich herangezogen werden. Verglichen werden Sr I 4607,3, Sr II 4077,7 und Ba II 4554,0, 4130,7 und 4934,0 mit den Ca I und Ca II-Linien dieses Gebietes.

Bestimmung von Mn. Das zuerst zur Mn-Bestimmung benutzte Verhältnis von Mn II 2933 zu den benachbarten Fe-Linien, zu dem auch photometrische Messungen ausgeführt wurden, hat sich nicht bewährt, da die Mn II-Linien zu starken Wechseln in der Anregung unterworfen sind. Geeignete Vergleichslinien für Mn sind das Mg-Multiplett um 2779,85 und Fe 2788,11.

Bestimmung von Fe in Si. Ein Fe-Gehalt kann nur mit dem höheren SiO₂-Gehalt verglichen werden. Hierzu eignen sich die Linien Si 2532,4 und Fe 2535,6. Der Unterschied von Moldaviten (ca. 2,5 % FeO) und Australiten (ca. 5 % FeO) ist in den Aufnahmen deutlich zu schätzen. Die Bestimmung geringerer Gehaltsunterschiede ist nicht sicher durchzuführen, da die Linien-schwärzung sehr hoch ist.

Bestimmung von Zr in Ti. Als Beispiel für die unter Umständen auftretenden Schwierigkeiten sei die Bestimmung von Zr durch Vergleich mit Ti ausführlich angeführt.

In Taf. VI, 6 sind zwei je eine Sekunde belichtete Spektren aus einer Tektitaufnahme wiedergegeben, Fig. 6a bei Gegenwart von viel Dampf (niedrige Temperatur) und Fig. 6b nach Verdampfen der Hauptmenge (deutliche Glimmschicht, hohe Temperatur). Der Liniencharakter der Ti-Linien ist sowohl an dem Intensitätsunterschied in a und b wie in b an der Lage in der Glimmschicht zu erkennen: Die Ti I-Linie ist in a stärker und in b schwächer als die Ti II-Linie 3387,8 und zweitens liegt der Schwerpunkt von Ti II über Ti I (s. S. 372).

Die Zr II-Linie nimmt mit den Ti II-Linien die gleiche Höhe in der Glimmschicht ein, erfordert also eine gleiche Anregungstemperatur. Der höhere Siedepunkt von Zr ist aus der Zunahme der Zr-Linie in b beim Vergleich mit Ti II zu erkennen. Da hierdurch der Vergleich sehr unsicher wird, habe ich die Linien in dem Spektrum verglichen, in welchem die Hauptmenge Si, Al usw. bereits, verdampft ist und das Ti:Zr-Verhältnis sich nur noch unbedeutend ändert (z. B. in Fig. 6b).

Verglichen werden:

Zr II	3438,2	mit	Ti II	3444,3
Zr II	3392,0	„	Ti II	3394,6
Zr	2571,4	„	Ti	2571,0

Aus den zuerst hergestellten Mischungen mit 80% SiO_2 + 20% Al_2O_3 als Grundsubstanz ergaben sich für die Tektite Zr-Gehalte, die ganz wesentlich zu hoch schienen. Es mußte daher ein noch unbekannter Einfluß der Grundsubstanz vorliegen. Die Verdünnung mit einer den Tektiten entsprechenden Grundsubstanz ergab ein ganz anderes Ti:Zr-Verhältnis.

Das Linienpaar Zr 2571,4 und Ti 2571,0 wird gleich in einer Grundsubstanz von 80 Teile SiO_2 + 20 Teile Al_2O_3 + 1 Teil TiO_2 oder 100 Teile SiO_2 + 1 Teil TiO_2 oder 25 Teile SiO_2 + 75 Teile Na_2SO_4 + 1 Teil TiO_2 bei einem Verhältnis: 20 Teile ZrO_2 : 100 Teile TiO_2 und in einer Grundsubstanz von tektitähnlicher Zusammensetzung bei einem Verhältnis von 2—5 Teilen ZrO_2 : 100 Teilen TiO_2 .

Auf Grund von 23 verschiedenen Aufnahmen muß ich als Erklärung annehmen, daß zusammen mit der tektitähnlichen Grundsubstanz im Verhältnis mehr TiO_2 als ZrO_2 verdampft, da die Temperatur der Schmelze niedriger ist; dagegen aus der hochsiedenden Schmelze von SiO_2 verhältnismäßig mehr ZrO_2 , so daß zum Schluß ein geringerer Zr-Gehalt übrigbleibt. Bei einem Gemisch von SiO_2 und Na_2SO_4 ist die anfängliche Verdampfung von Ti und Zr gering, so daß erwartungsgemäß die übrigbleibende Schmelze ein gleiches Verhältnis zeigt, wie bei den reinen SiO_2 -Mischungen.

Es muß also in diesem speziellen Falle, wo die Bestimmung an dem geringen, nach Verdampfen der Hauptbestandteile übrigbleibenden Rest ausgeführt wird, die Zusammensetzung von Eichmischung und Probe gleich sein.

Bestimmung von V in Ti. Hier zeigte sich, allerdings nicht so deutlich, der entgegengesetzte Fall wie bei Zr. Verglichen werden V 3012,3 mit Ti 3103,8/05,1/06,2.

Bestimmung von Cr und Ni in Fe. Hierzu können die bei der photometrischen Bestimmung benutzten Linien verwandt werden (S. 399).

Quantitative Bestimmung mit Sektor und Photometer.

Methode der Vergleichsspektren. Da hierbei die absoluten Schwärzungen verglichen werden, liegt eine photometrische Intensitätsmessung nahe. Bei den Glimmschichtaufnahmen ist sie mir nicht in befriedigendem Maße gelungen, da die Linien eine zu wechselnde Gestalt haben. Nur bei den Boranalysen, die eine bessere Konstanz zeigen, konnte sie angewandt werden. Dagegen gelingt es nach der unten beschriebenen Methode die Gesamtemission einer Linie zu fassen und unter Verwendung von Sektor und Photometer ihre Intensität zu bestimmen. Doch wurden diese erfolgversprechenden Versuche zugunsten der Methode der homologen Linien zurückgestellt.

Der Sektor. Die Verwendung des Sektors erfordert eine gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes. S. 376 ist die hierzu verwandte Anordnung beschrieben, bei der ein bestimmter Teil des Bogens auf eine Bildblende eingestellt und dann durch den Sektor geschwächt wird. Dieser ist so gearbeitet, daß außer der Gesamtlichtmenge ein stufenweise geringerer Teil durchgelassen wird. Der Belichtungsunterschied zweier Stufen beträgt 1:3,2 bzw. von drei Stufen 1:10. Da das ganze Spektrum durch 5 Stufen geschwächt wird, entspricht der letzten eine Belichtungszeit von $\frac{1}{320}$. In logarithmischem Maß ausgedrückt, beträgt der Unterschied der Belichtungszeiten B_1 und B_2 zweier benachbarter Sektorstufen, d. h. der auf die Platte wirkenden Lichtmengen

$$\log \frac{B_1}{B_2} = \log \frac{3,2}{1} = 0,5^1)$$

Der Intensitätsunterschied von zwei Spektrallinien wird in folgender Weise visuell bestimmt (bezogen auf Abb. 6):

$$\log \frac{I_1}{I_2} = 0,5 \quad \log \frac{I_3}{I_4} = 0,3$$

¹⁾ Logarithmen werden zur Unterscheidung von Dezimalzahlen mit einem Punkt statt Komma zwischen Kennziffer und Mantisse geschrieben.

In Abb. 6 ist L_1 um eine Stufe stärker als L_2 , dies ergibt einen Intensitätsunterschied von 0.5, weiter ist L_3 deutlich stärker als L_4 in der gleichen Stufe, aber schwächer als L_4 in der nächststärkeren Stufe. Die Schätzung ergibt etwa 0.3. Es werden im allgemeinen drei Schätzungen zu verschiedenen Zeiten durchgeführt. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel überschreiten im Falle ungefährer Liniengleichheit selten 0.1.

Das Photometer und die Intensitätsmessung.

Für die Photometrierung stand mir das von der Firma C. Zeiss neu konstruierte lichtelektrische Spektrallinien-Photometer zur Verfügung. Herrn Dr. Hansen möchte ich auch an dieser Stelle für seine bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank sagen.

Auf der photographischen Platte wird durch das auffallende Licht I eine Schwärzung S erzeugt, die außerdem noch von Plattenart, Wellenlänge und Entwicklung abhängig ist. Dieser Zusammenhang von I und S wird durch die Schwärzungskurve dargestellt. Im Photometer werden die Linien auf den Spalt einer lichtelektrischen Zelle abgebildet und an einem Galvanometer der entstehende Strom gemessen. Der Photometerspalt wurde so eingestellt, daß er einer Breite von 0,01 mm auf der Platte entspricht. Es werden die Ausschläge gemessen, die das durch die unbelichtete Platte (A_u) und die Linie selbst (A) hindurchgehende Licht erzeugt. Dann gilt, da hier die Ausschläge proportional dem auf den Photometerspalt fallenden Licht sind:

$$S = \log \frac{A_u}{A}$$

Die Abhängigkeit der Plattenschwärzung S von den verschiedensten Faktoren verlangt bei einer photographischen Intensitätsmessung große Vorsicht. Diese Einflüsse lassen sich sicher ausschalten, wenn die Platte nur zum Nachweis der Intensitätsgleichheit dient, nur als Nullmethode benutzt wird, wie dies in der Methode der homologen Linien von Gerlach und Schweitzer verwirklicht ist. Um auch Konzentrationen zwischen denen der homologen Linien festzustellen, haben Scheibe und Mitarbeiter ihre „Dreiliniemethode“ ausgearbeitet. Hierbei ist der geradlinige Verlauf der Schwärzungskurve vorausgesetzt. Um bei stark wechselnden Schwärzungen den Vorteil der „Nullmethode“ auszunutzen, habe ich das Verhältnis der Linienintensitäten nach dem Verfahren der „Aufschiebung der Schwärzungs-



Abb. 6. Schätzung der Intensität in Sektoraufnahmen.

kurven“ [2] bestimmt. Es wird — entsprechend der oben für die visuelle Auswertung der Sektoraufnahmen gegebenen Methode —

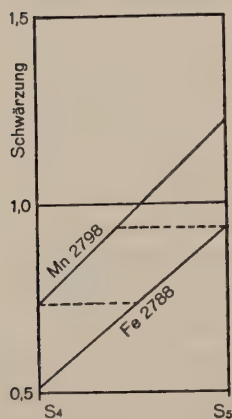


Abb. 7. Photometrische Intensitätsbestimmung in Sektoraufnahmen.

das Verhältnis der Belichtungszeiten (und damit der Intensitäten) von zwei Linien bestimmt, die die gleiche Schwärzung erzeugen. Da also der für die Erzeugung gleicher Schwärzungen notwendige Intensitätsunterschied bestimmt wird, ist die Gestalt der Schwärzungskurve ohne Belang. Als Beispiel ist die Bestimmung von Mn I 2798,3 durch Vergleich mit Fe 2788,1, deren Intensität gleich 100 gesetzt wird, in einer Eichsubstanz angegeben. Die Schwärzungen werden in zwei benachbarten geeigneten Sektorstufen bestimmt, in Abb. 7 aufgetragen und durch Gerade verbunden. Der Abstand zweier Ordinaten (= Sektorstufen) entspricht einem Intensitätsunterschied von 3,16:1 oder $\log I = 0.5$.

Spektrum	Substanz und MnO-Gehalt	Ausschlag A in 2 Stufen		Schwärzung $S = \log \frac{700}{A}$		log I für Mn 2798 (Fe 2788 = 2.00)
		Mn	Fe	Mn	Fe	
470 [8]	E 16/3 qFe = 6900	127	211	0.74	0.52	2.28
		42	81	1.22	0.94	

Das Mittel der auf den gestrichelten Linien erhaltenen Differenz gibt $\log I$ für Mn 2798, wenn $\log I$ für Fe 2788 = 2.00 gesetzt wird.

Ist der Untergrund neben der Linie stärker geschwärzt, so darf er nicht vernachlässigt werden, die Intensität jeder Linie setzt sich dann aus der eigenen und der des Untergrundes zusammen; dessen Intensität muß also bestimmt und abgezogen werden. Das Verfahren ist das gleiche, es mußte bei der Chrombestimmung angewandt werden. Die Cr-Linie 4254 konnte daher auch nur bei höheren Gehalten mit Erfolg photometriert werden, für die geringen Gehalte ist die visuelle Auswertung angegeben.

Die visuelle Gleichheit von zwei mit engem Spalt aufgenommenen Linien braucht nicht photometrische Gleichheit zu ergeben. Hierfür ist die wechselnde Linienbreite (Doppellinien) und die Schwärzungsverteilung in der Linie verantwortlich, worauf Gerlach [3, Teil I, S. 101] ausdrücklich hinweist. Wird z. B. der Photometerspalt weiter geöffnet, werden also mehr als 0,01 mm aus der Linie herausgeschnitten, so ändert sich auch das Intensitätsverhältnis von Cr zu Fe. Die

gleiche Schwierigkeit kann auch bei dem visuellen Vergleich eintreten, doch wird sie durch die Verwendung eines Spektrenprojektors verringert, da sich hier die scheinbare Vergrößerung des Bildes durch Entfernen des Auges soweit ändern läßt, bis die beiden Linien „gleich“ aussehen. Durch Öffnen des Spektrographenspaltes können flächenhafte Linien erhalten werden, die sich sehr gut photometrieren lassen; doch ist dies nur bei ausreichender Dispersion und geringer Untergrundschwärzung möglich.

Methode der homologen Linien in Gesamtaufnahmen mit dem Sektor.

Die zahlreichen Schwierigkeiten, die sich der Bestimmung in Glimmschichtaufnahmen entgegenstellen, versuchte ich auf folgende Weise zu verringern. Es wird das während der ganzen Zeit des Abbrandes emittierte Licht in einem Spektrum zusammengefaßt und durch den Sektor geschwächt.

Die 4 mm dicke Kathode wird bis 4 mm Tiefe ausgebohrt, mit der Feilen- spitze trichterförmig aufgeweitet und der Rand leicht zugespitzt. Verwendet werden 5—6 mg Substanz. Auf die Zwischenblende der für den Sektor erforderlichen Anordnung wird ein Bild des Bogens entworfen, das etwa 6—8 mm (= $\frac{3}{4}$ des Elektrodenabstandes) über der Kathode und 2 mm unterhalb dieser umfaßt. In diesem Raume leuchtet die ganz überwiegende Menge der Substanz. Die Aufnahme wird 1', nachdem die Bohrung mit der Substanz völlig abgebrannt ist und die Kathode eine Spitze bekommen hat, beendet. Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Bestimmung aller in größeren Mengen vorhandenen Elemente, die Empfindlichkeit ist etwa nur $\frac{1}{10}$ der der Glimmschichtaufnahmen.

Mehrfach unter gleichen Bedingungen aufgenommene Eichmischungen zeigen die gute Reproduzierbarkeit. Zwei Mischungen ergaben folgende Intensitäten für bestimmte Linien von Cr, Mn, Mg und Si, die auf bestimmte gleich 100 gesetzte Fe-Linien bezogen sind. Die Cr- und Mn-Gehalte sind verschieden, die Mg- und Si-Gehalte sind in beiden Eichmischungen gleich.

	Cr	Mn	Mg	Si
E 16/1 a	I = 41,7 40,0 40,0	31,5 39 27,5	100 107 91	107 100 127
E 16/1 b	I = 98 100 107 110	63 56 54 57,5	105 102 91 100	132 117 110 100

Der mittlere Fehler der Einzelaufnahme, der hier allein interessiert, ergibt sich für Cr zu 6%, für Mn zu 12 und 15%, für Mg zu

7% und für Si zu 13%. Hierin steckt neben den Aufnahmeschwankungen auch der photometrische Fehler. Diese gute Reproduzierbarkeit wird erhalten, da man annehmen muß, daß sich die gleichen Erscheinungen und Wechsel beim Abbrand mehrerer Aufnahmen wiederholen.

Für die Erkennung der Anregungskonstanz im Funken haben Gerlach und Schweitzer das „Fixierungspaar“, den Vergleich einer Bogen- und Funkenlinie eingeführt. So läßt sich auch im Bogen durch Photometrieren von zwei geeigneten Eisenlinien prüfen, wie weit die Anregungsbedingungen mehrerer Aufnahmen im Durchschnitt konstant sind. Gewählt wurden die Fe-Linien Fe II 2755,53 und Fe I 2756,33. Angegeben ist die Intensität von Fe II, wenn für Fe I $I = 100$ gesetzt wird.

E 5 (s. S. 388)	340	346	400						
E 5a	240	295	355						
Tektite von Indochina . .	160	166	178	185	195	205	214		
„ „ Böhmen	110	120	128	132	132	135	135	155	
	158	162	162						

Die Zahlen zeigen die Einheitlichkeit in den gleich zusammengesetzten Gruppen, dagegen auch die Unterschiede in den verschiedenen Proben. Da also die „Durchschnittsanregung“ verschieden ist, dürfen zur Aufstellung homologer Paare nur Linien gleicher Anregungsbedingungen benutzt werden.

Der mit der Substanzmenge wechselnde Einfluß der Selbstabsorption kommt beim Vergleich der folgenden Eichmischungen deutlich zum Ausdruck. Bei einem Verhältnis 1 Cr_2O_3 zu 100 FeO ($q_{\text{Fe}} = 1000$) beträgt die Intensität der Cr-Linie 4254 auf die Fe-Linie 4250 = 100 bezogen:

E 5a mit 4,5% Fe_2O_3	0,045% Cr_2O_3	Cr 4254: I = 100
E 5b „ 24 % „	0,24 % „	85
E 5 „ 99 % „	1 % „	60

Die Cr-Linie wird mit zunehmendem Gehalt im Bogen stärker als die Eisenlinie geschwächt. Auch daher müssen sich die Eichmischungen in ihrer Zusammensetzung weitgehend dem Untersuchungsmaterial nähern.

Ein Einfluß der Stromstärke wurde nur in dem besonderen Falle des Fe/Si-Vergleiches gefunden. Es beträgt Fe 2535,6 bezogen auf Si 2532,4 = 100 bei den verschiedenen Stromstärken in der gleichen Substanz:

8 Amp. Fe 2535,6: I = 83	
10 „	71
ca. 11 „	62
12 „	47

Der störende Einfluß der fraktionierten Destillation ist ausgeschaltet, prinzipiell könnte man auch eine Ga- mit einer Ti-Linie vergleichen. Die hochsiedenden Elemente fordern allerdings, daß die Aufnahme immer zum gleichen Zeitpunkt abgebrochen wird, da sich niemals ein restloses Verdampfen von Ti, Zr und Ba erreichen läßt. Während einer 15 Minuten dauernden Aufnahme blieb ein kleiner, aber gleichbleibender Rest, der nicht aus der Kohle stammte.

Das Eisen ist wegen seines Linienreichtums, des mittleren Siedepunktes und seiner leichten chemischen Bestimmbarkeit geeignet, um als Grundelement für die quantitative Bestimmung zu dienen. Es können aber auch die meisten anderen, chemisch oder geochemisch verwandten Elemente miteinander verglichen werden. Nur bei linienarmen Spektren wird man ein Element als Vergleichssubstanz zur Probe mengen.

Wird die Substanz in der auf S. 384 angegebenen Weise mit Kohlepulver gemischt aufgenommen, so läßt sich die Konstanz noch weiter verbessern.

Eichkurven für die Untersuchung der Tektite.

Die folgenden Eichkurven (wiedergegeben nur für Cr und Ni in Fe) und Linienangaben sind für den speziellen Zweck ausgearbeitet. Die Auswertung der Gesamtaufnahmen erfolgte visuell, z. T. auch photometrisch.

Bestimmung von Cr und Ni in Fe.

Durch Mittelbildung aus zahlreichen Einzelmessungen wurden folgende Intensitäten der für die Cr- und Ni-Bestimmung verwandten Fe-Linien erhalten und den Eichkurven zugrunde gelegt:

Fe 4233,5	I = 23	log I = 1.36
Fe 4235,9	40	1.60
Fe 4250,2/8	100	2.00
Fe 4271,2/8	250	2.40
Fe 3415,5	14	1.15
Fe 3401,5	35	1.55
Fe 3417,8	100	2.00
Fe 3413,1	180	2.25
Fe 3407,5	400	2.60

Taf. VI, 8 zeigt den für Ni verwandten Spektralbereich in Gesamtaufnahmen von Tektiten. Der Unterschied im Ni-Gehalt der beiden indochinesischen Tektite kommt gut zum Ausdruck. Abb. 8 und 9 geben die Eichkurven wieder, rechts sind die in den Tektiten bestimmten Intensitäten der Cr- und Ni-Linie nach den einzelnen Gruppen geordnet angegeben, um einen schnellen Überblick der Analysenresultate zu geben. Die niedrigsten Gehalte konnten photo-

metrisch nicht mit der genügenden Genauigkeit bestimmt werden, hier wurden die visuellen Bestimmungen eingesetzt.

Bestimmung von Fe in Si. Fe 2535,6 wird mit Si 2532,4 verglichen. Der hohe Gehalt beider Elemente wirkt sich sehr ungünstig auf die Bestimmung aus, so daß der FeO-Gehalt für die Aufstellung der Eichkurven in einigen Tektiten chemisch bestimmt wurde.

Bestimmung von Ti in Fe. Hierzu können zahlreiche Linienpaare ausgewählt werden. Ich verwandte Ti 3075,22 und Fe 3075,72.

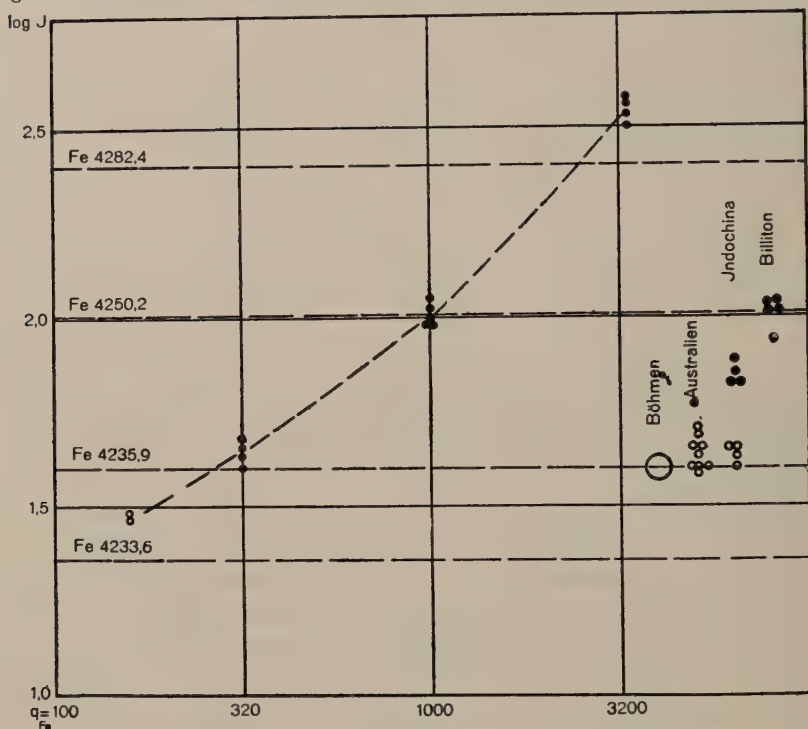


Abb. 8. Eichkurve für die Bestimmung von Chrom in Eisen.

○ visuelle Bestimmung

● photometrische Bestimmung.

Bestimmung von Mn in Fe. Mn I 2798,27 wird mit Fe 2788,11 verglichen, bei sehr geringen Gehalten wird noch Fe 2797,78 hinzugezogen.

Bestimmung von Mg in Fe. Verglichen wird die stärkste Multiplettlinie 2779,85 mit Fe 2788,11. Für abweichende Verhältnisse wird noch Mg 2782,99 und Mg 2795,54 herangezogen.

Bestimmung von Ca in Fe. Es wird verglichen Ca 4435 mit Fe 4415,1, Fe 4404,7 und Fe 4385,5; bei geringen Gehalten wird Ca 4455 und bei hohen Ca 4425,4 benutzt.

Bestimmung von Sr in Fe. Nur eine Sr-Linie (Sr II 4077,7) ist stark genug, um mit Fe-Linien verglichen zu werden. Benutzt werden Fe 4045,8, Fe 4071,7 und Fe 4005,2.

Bestimmung von Ba in Ca. Verglichen wird Ba II 4554,0 mit den Ca-Linien 4425,4, 4435 und 4455, die bei der Bestimmung von Ca in Fe verwendet

werden. Der Vergleich mit Ca ist günstiger als mit Fe, da die Siedepunkte näher zusammenliegen. Auch hat das Verhältnis Ba:Ca größeres Interesse.

Bestimmung von Na, K und Li. Der Vergleich der Alkalien untereinander gelingt mit den Linien Na 3302,3/9, K 3447,4/46,4 und falls vorhanden Li 3232,7. Die beiden K-Linien werden durch Ni und Fe gestört, auch K 4044,1 ist neben einer starken Eisenlinie schlecht zu sehen.

Bestimmung von Co in Ni. Co 3502,3 wird mit Ni 3501,8 verglichen, die bei einem Verhältnis 1 Co:10 Ni gleich werden.

Bestimmung von V in Fe. V 3183,4, 3184,0 und 3485,4 werden mit Fe 3184,9 verglichen.

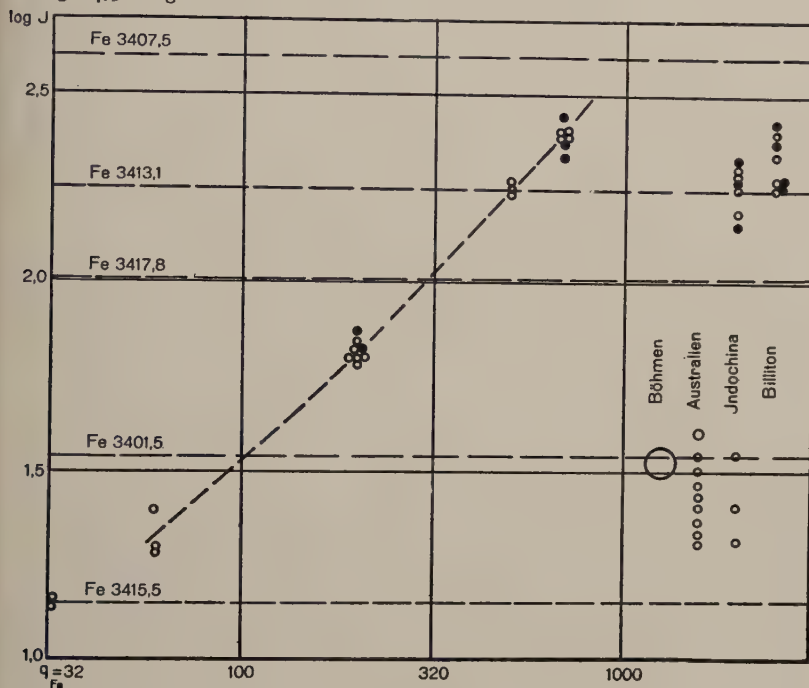


Abb. 9. Eichkurve für die Bestimmung von Nickel in Eisen.

○ visuelle Bestimmung

● photometrische Bestimmung.

Bestimmung von Zr in Fe. Zr 3182,9 wird mit den genannten V- und Fe-Linien verglichen. Zr 3391,9 ist mit Fe 3392,6 gleich bei 0,8 ZrO₂:100 FeO. Sehr hohe Nickelgehalte stören.

Anwendung auf weitere Elemente. Ferner konnten die letzten Linien folgender Elemente bei höheren Konzentrationen zu Gehaltsbestimmungen herangezogen werden: Be, Ga, Cu, Sn und Pb.

Die Bestimmung des Bor.

Hierzu müssen nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Peters [7, 8] Elektroden aus borfreiem Elektrolytkupfer verwandt werden, da die Kohlelektroden nicht von Bor befreit werden können.

Für die folgende Untersuchung wurden Kupferelektroden verwandt. In die 2—3 mm tiefe und weite Bohrung der unteren, 5 mm starken Kathode werden

3—10 mg Substanz gefüllt, die zugespitzte Anode ist 10 mm stark. Das Pulver schmilzt bei 8 Amp. Stromstärke nach 45—60'' mit dem Kupfer zusammen. Zuerst erscheinen die Borlinien, die später zurücktreten, wenn die Hauptmenge SiO_2 verdampft. Dies ist von großem Vorteil für die Analyse, da die Borlinien genau auf schwache SiO_2 -Banden fallen und auch bei Anwendung einer 4-fachen Dispersion nicht von diesen getrennt werden können. Die Borlinien sind am stärksten über der Kathode und nehmen nach der Mitte zu bis auf $\frac{1}{10}$ ihrer Stärke ab. Die Verstärkung ist keine Folge des Materialtransportes von der Kathode zur Anode, da die Linien anderer Elemente aus der Analysesubstanz eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Bogen zeigen. Wahrscheinlich sprechen hier die gleichen Gründe mit, wie für die Verstärkung höher angeregter Linien, z. B. des Cu, an den Elektroden. Ist der Bogen sehr kurz (4 mm), so kann, besonders bei höheren Gehalten, die Intensität über die ganze Länge ziemlich gleich werden. Hieraus ergibt sich die für die Aufnahme gewählte Zeiteinteilung und Abbildung. Es wurden in allen Fällen die ersten zwei Minuten, meist in zwei Aufnahmen, aufgenommen. Denn in zahlreichen Aufnahmen hatte sich gezeigt, daß der Borgehalt in der 1. und 2. Minute verschieden verdampft, immer aber (bei kleinen Gehalten) nach dieser Zeit vollständig entwichen ist. Abgebildet wurde die Kathode und ein Stück von 2,5 mm über dieser.

Die Eichmischungen wurden durch Verdünnen von Borsäure und Turmalin mit Quarzpulver hergestellt, beide Reihen zeigen keine Unterschiede.

E 2 bis E 4 Borsäure mit Quarz verdünnt: 0,1 %, 0,01 %, 0,001 %

E 7 Turmalin mit Quarz verdünnt: 3 %, 1 %, 0,3 %, 0,1 %, 0,03 %, 0,01 %, 0,003 %, 0,001 %, 0,0003 %, 0,0001 %.

Ein Nachweis gelingt bis zu einem Gehalt von 0,001 % einwandfrei, 0,0003 % sind nicht sicher nachzuweisen. Die geringste nachweisbare Menge beträgt also 0,03 γ .

Zum Nachweis dient die Linie B 2497,73.

Die Untersuchung größerer Quarzmengen (20 mg) (Quarz aus Tirol, Amethyst aus Uruguay, optischer Quarz) ließ sehr schwache Borlinien erkennen, der Gehalt dürfte wesentlich unter 0,0003 % liegen. Jedenfalls wird die Genauigkeit der Eichmischungen hierdurch nicht beeinträchtigt. Hohe Borgehalte konnten in einigen der benutzten Materialien gefunden werden, so in der Asche von Papier 0,1 % und in den Glasröhrchen zum Aufbewahren der Substanzen über 3 %.

Quantitative Bestimmung des Bors.

Diese kann nur nach der Methode der Vergleichsspektren erfolgen, da keine homologen Linien aufgestellt werden konnten. Um die Schwärzung zu messen und mit den Eichmischungen vergleichen zu können, wurden Sektoraufnahmen visuell und Glimmschichtaufnahmen photometrisch ausgewertet.

Für die Sektoraufnahmen wurde das Licht von etwa 3 mm über der Kathode bis zur Kathode selbst zur Erzeugung des Spektrums verwandt. Die 3 mm weite und 2 mm tiefe Bohrung wurde mit 9 mg gefüllt und zwei Aufnahmen zu 50'' gemacht. Die Auswertung erfolgt so, daß diejenige Stufe abgelesen wird, in der die stärkere Borlinie noch sichtbar ist. Setzt man willkürlich die Intensität einer in der Stufe 1 (gesamte Belichtungszeit) noch sichtbare Linie gleich 1 bzw. $\log I = 0,0$, so ergibt sich aus dem bekannten Verhältnis 1 : 3,2

für zwei Sektorstufen für eine in Stufe 3 noch sichtbare Linie $I = 10$ ($\log I = 1.0$) und für Stufe 5: $I = 100$ ($\log I = 2.0$). Es ist weiterhin möglich, die Unterteilung der Stufen fortzusetzen, besonders infolge des bekannten Intensitätsverhältnisses der Borlinien von $1 : 2$ ($\log 0.3$). Ist also die schwächere Borlinie in Stufe 3 eben noch sichtbar, also $\log I = 1.0$, so muß die stärkere einen entsprechend höheren Wert erhalten: $\log I = 1.3$. Es können demnach nach einiger Übung zwischen zwei Stufen noch fünf Unterteilungen entsprechend einem Intensitätsunterschied von 0.1 geschätzt werden. Hieraus ergibt sich die Intensität in beiden Spektren:

Substanz	Stufenmessung = $\log I$	I	Gesamt-I
E 0,03 %	1. Spektr.: 1.0 u. 1.1	12	15
	2. „ : 0.5 „ 0.5	3	

Die so ausgewerteten Eichmischungen sind auf $\pm 25\%$ reproduzierbar.

Zur photometrischen Messung wird die Linie scharf auf den Spalt abgebildet. In die Bohrung wurden 5 mg gefüllt, der Elektrodenabstand betrug 8 mm. Es wurden die Ausschläge bestimmt für die Linie B 2497,73, eine etwas langwelligere SiO_2 -Bande, die die gleiche Intensität hat, wie die mit der B-Linie zusammenfallende Bande, und für B 2496,78. Die Linie wurde so eingestellt, daß ihre größte Schwärzung den Photometerspalt bedeckt, trotzdem kommt durch die verschiedene Ausbildung der Linien eine ziemliche Unsicherheit in diese Messungen (s. S. 394). Für alle drei Linien wurde die Intensität berechnet in der Annahme, daß ein geradliniger Verlauf der Schwärzungskurve vorliegt, da fast alle Schwärzungen über 0.5 liegen. Da sich weiterhin aus der Photometrierung von Sektoraufnahmen und dem Intensitätsverhältnis der beiden Borlinien, daß innerhalb der Fehlergrenze gleich $1 : 2$ gefunden wurde, eine Gradation gleich 1 ergibt, kann die Schwärzung gleich $\log I$ gesetzt werden und damit wird:

$$\frac{A_U}{A} = I$$

Die Intensität der Borlinie ergibt sich dann nach Abzug der SiO_2 -Bande:

	Ausschlag A	Intensität I
Untergrund U	440	
SiO_2 -Bande	100	4,4
„ + B 2497,7	25	17,5
„ + B 2496,8	42	10,5
also B 2497,7	I = 13,1	
B 2496,8		

In der folgenden Tabelle sind zwei unter verschiedenen Bedingungen aufgenommene und entwickelte Serien von Tektitauf-

nahmen ausgewertet. Die für beide Serien gesondert aufgestellten Eichkurven unterscheiden sich in ihrer Intensität, es beträgt z. B. I für die Mischung 0,01 % in der ersten Serie 15, und in der zweiten 30.

Sub- stanz	Serie 1 % B ₂ O ₃	Serie 2 % B ₂ O ₃	Sub- stanz	Serie 1 % B ₂ O ₃	Serie 2 % B ₂ O ₃
M 3	0,005	0,003	AL 1		0,002
M 4	0,003 0,003	0,002	AL 2		0,005
M 21		0,003	A 1		0,003
M 29	0,003 0,003 0,005	0,003	A 2		0,002
M 30		0,003	A 3		0,005
M 31		0,004	A 4		0,007
M 32	0,006	0,003	A 5		0,003
M 48		0,0025	A 6		0,004
M 65		0,005	A 9		0,003
M 66	0,004	0,003	A 10		0,007
M 75		<0,001			
M 85		0,0015	B 1	0,003 0,006	0,003
M 94		0,0015	B 3		0,003
M 97	0,001 0,0015 0,0015	0,001	B 4	0,003 0,004	0,004
	0,0015		B 5		0,005
M 104	0,006	0,002	B 2		0,003
M 137	0,008	0,004			

Marekanit	0,008	0,008
Obsidian, Mexiko	0,003	0,004
Kieselglas, Henbury	0,03	
Obsidian (MO 7)	0,007	
Ton, Göschwitz	0,03	0,05

Ferner wurden durch Vergleich mit den Eichmischungen bestimmt (visuell):

Obsidian, Lipari	0,05—0,1 % B ₂ O ₃
Glas, Paucartambo	0,5 —1
Löß, Harznordrand	0,03
Gipsdolomit (Bohrung)	0,003
Fasergips, Jena	unter 0,001
Ton, Jena	0,05—0,1

Analysenergebnisse.

In der Tabelle S. 405 sind die in Gesamtaufnahmen visuell und photometrisch bestimmten Gehalte für Fe, Cr und Ni in Prozenten angegeben. Für Cr und Ni ist auch der Quotient q (s. S. 388) und das Verhältnis Cr:Ni beigelegt. Der Fehler der photometrischen Auswertung muß mit 25 % angesetzt werden, da die Gehalte auf FeO bezogen sind, das ebenfalls spektrographisch bestimmt wurde. Der Fehler der visuellen Auswertung ist größer, etwa bis 50 % und bei den Vergleichsaufnahmen bis 100 %, d. h. der wahre Wert kann das Doppelte oder die Hälfte betragen. Die relativen Gehaltsunterschiede sind selbstverständlich genauer als die absoluten (10—15 %). Die später aus den Analysen gezogenen Schlüsse sind nur unter Berück-

sichtigung dieser Fehlergrenzen möglich. Konnte nur eine rohe Schätzung durchgeführt werden, so sind mit ++ ein Gehalt über, mit + ein Gehalt unter 0,003 angegeben, während — ein Fehlen des Elementes, unter Umständen mit Angabe der oberen Grenze bedeutet (z. B. — (<0,001 %)). Die ebenfalls bestimmten Gehalte an CaO, MgO, MnO und TiO₂ sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

Fundort	Dichte	FeO %	Cr ₂ O ₃ P _{Fe}			NiO		Cr Ni
			vis.	phot.	%	qFe	%	
M 75 Radomilitz	2,301	0,95 ¹⁾	270		0,003	100	0,001	2,7
M 97 Prabsch		1,2 ¹⁾	270		0,003	100	0,001	2,7
M 65 Böhmen	2,321	3,0	300		0,009	100	0,003	3,0
M 30 Trebitsch	2,332	2,2	300		0,007	90	0,002	3,3
M 104 Radomilitz	2,344	2,1	270		0,006	100	0,002	3,0
M 137 Skrey	2,346	2,2 ¹⁾	300		0,007	100	0,002	3,0
M 3 Mileschau	2,348	2,4	270		0,006			
M 31 Slavitz	2,351	2,7	270		0,007	100	0,003	2,7
M 21 Mileschau	2,354	2,2	270		0,006	100	0,002	2,7
M 48 Lhanitz	2,357	2,5	270		0,007	100	0,002	2,7
M 4 Budweis	2,374	1,9 ¹⁾	270		0,005	100	0,002	2,7
M 29 Elhenitz	2,387	2,7	270		0,007	100	0,003	2,7
M 66 Böhmen	2,390	3,2	270		0,008	100	0,003	2,7
M 85 Radomilitz	2,398	1,9	270		0,005	100	0,002	2,7
A 6 Australien	2,435	4,2 ¹⁾	350	180	0,01	100	0,004	3,0
A 5 Australien	2,437	3,9	270	180	0,009	90	0,004	3,0
A 9 N. S. Wales	2,441	4,7 ¹⁾	280	210	0,011	57	0,003	4,0
AL 3 Lake Carnegie	2,449	4,4	310	220	0,012	55	0,003	5,0
B 2 Billiton?	2,449	3,7	270	260	0,01	80	0,003	3,5
A 10 N. S. Wales	2,454	4,5	270	250	0,011	73	0,003	3,5
AL 1 Lake Carnegie	2,454	3,9	270	220	0,01	70	0,003	3,5
A 4 Nullarbor Plain	2,454	4,5	430	300	0,016	110	0,005	3,2
A 1 „ „	2,457	4,3	350	260	0,013	60	0,003	5
I 1 Pia Oac Tonkin		3,8	270	280	0,01		0,001	
I 8 Tanhai		3,4	300	260	0,01	80	0,003	3,5
I 2 Hainan		3,8	300	250	0,01	100	0,004	3,0
I 3 „		4,3	300	310	0,013	55	0,002	5,5
I 5 N-Cambodge		4,8	680	550	0,03	580	0,028	1,0
I 6 „		3,8	750	700	0,028	550	0,021	1,3
I 7 „		3,8	770	550	0,025	590	0,023	1,1
I 4 Lang Bian, Annam		4,6	750	600	0,03	410	0,019	1,7
B 5 Billiton	2,453	5,2	980	800	0,045	750	0,04	1,2
B 6 „	2,465	6,3	700		0,045	630	0,04	1,1
B 4 „	2,479	5,9	1050	1000	0,06	570	0,034	1,8
B 3 Borneo	2,488	6,3	980	1000	0,063	700	0,044	1,4
B 1 „	2,498	6,1 ¹⁾	1050	1000	0,06	500	0,03	2,0

¹⁾ FeO-Gehalte chemisch bestimmt.

Fundort	FeO %	Cr ₂ O ₃			NiO	
		q _{Fe}		%	q _{Fe}	
		vis.	phot.		phot.	%
Darwinglås	2,3	1700	1400	0,035	1800	0,04
Kieselglas, schaumig; Wabar.	5,5	150	145	0,008	2500	0,15
„ , glasig; Wabar. .	4,5	270	220	0,011	2500	0,11
„ ; Henbury	6,0	120	120	0,007	2000	0,12
Roter Sandstein; Henbury .	4,5	200	190	0,008	90	0,004
Kieselglas; Libysche Wüste .	0,3 ¹⁾	200		0 0006	<500	— (<0,001)
Ton, Durchschnittsmischung	5,7 ¹⁾	430	340	0,022	100	0,006

Die Tektite sind außer den indochinesischen, die nach der Lage ihrer Fundpunkte von Nord nach Süd geordnet sind, nach dem spezifischen Gewicht angegeben. Die Schwankungen von q betragen z. B. für das MgO/FeO-Verhältnis der Australite weniger als 15 %, überschreiten also nicht die Fehlergrenze. Da für die einzelnen Analysen nur kleine Splitter (20—50 mg, selten bis 500 mg) abgetrennt wurden, können auch chemische Unterschiede im gleichen Stück von Einfluß sein. Doch ließ sich bei dem Moldavit von Prabsch M 97 kein Unterschied zwischen den hellgrünen und farblosen, in der Lichtbrechung so unterschiedlichen Schmelzen nachweisen, so daß ich hierdurch keine Beeinträchtigung der Analysen befürchte.

Böhmen. Der FeO-Gehalt zeigt starke Wechsel, als niedrigster Wert wurde 0,95 % bestimmt. Mit ihm gehen die Cr₂O₃- und NiO-Gehalte parallel; die Schwankungen von q_{Fe} liegen unter 25 %, dagegen ändern sich natürlich die absoluten Gehalte von Cr₂O₃ und NiO erheblich²⁾ mit dem FeO-Gehalt. Die übrigen Oxyde (CaO, MgO, MnO, TiO₂) sind recht konstant und wechseln auch weniger als das FeO.

Australien. Die Gehalte der untersuchten Oxyde, auch des FeO schwanken wenig, doch ist q_{Fe} für Cr₂O₃ und NiO nicht so konstant wie bei den Moldaviten. Die Analyse eines Wulstes von einem knopfförmigen Australiten von der Innen- wie der Außenseite ergab keinen Unterschied gegenüber den übrigen Australiten. Dies ist bemerkenswert, da nach dem Schliffbild [I] der Wulst gegenüber der inneren Glasmasse nochmals umgeschmolzen ist.

Indochina. Die fünf untersuchten Fundorte zeigen in keinem Element irgendwelche Unterschiede, außer in den beiden Elementen Cr und Ni, hier aber so deutlich, daß kein Zweifel über einen charakteristischen Unterschied entstehen kann. Die drei nördlichen haben einen sehr niedrigen Gehalt, der den Australiten gleicht, die südlichen

¹⁾ Nach Analyse.

²⁾ Hevesy und Mitarbeiter fanden in einem Moldaviten [16] 0,033 % Cr₂O₃. Dieser hohe Cr₂O₃-Gehalt ist nach meinen Untersuchungen nicht zu erwarten.

einen sehr hohen, den gleich zu besprechenden Billitoniten ähnlichen. In Taf. 8 a und b kommt der Unterschied sehr gut zum Ausdruck. Die beiden Fundgebiete werden daher als Süd-Indochina und Nord-Indochina auseinandergehalten.

Billiton und Borneo. Diese zeigen einen sehr hohen Cr- und Ni-Gehalt. Beide Fundorte sind als Billitonite zusammengefaßt, da sich bei den spektralanalytischen Untersuchungen keine Unterschiede zeigten. Wieweit das höhere spezifische Gewicht einem charakteristischen Unterschied in den Hauptbestandteilen entspricht, ist noch nicht entschieden.

Im folgenden sind die gemittelten Gehalte (FeO nach Werten der Literatur) angegeben.

	Cr ₂ O ₃	NiO	$\frac{\text{Cr}}{\text{Ni}}$	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	TiO ₂	FeO
	qFe	qFe		%	%	%	%	%
Böhmen	270	90	3	0,006	0,002	0,1	0,5	2,5
Australien	270	80	3,5	0,013	0,0035	0,12	0,8	4,7
Indochina Nord	280	70	4	0,012	0,0035	0,12	0,7	5,1
„ Süd	640	530	1,2	0,03	0,025	0,12	0,7	5,1
Billiton, Borneo	950	630	1,5	0,055	0,035	0,14	1,0	5,6
Darwinglas	1500	1800	0,8	0,035	0,04	0,04	0,4	2,3

Die Unterschiede der einzelnen Tektitgruppen.

Die Analyse der Hauptbestandteile läßt eine Trennung der Australite, Billitonite und Moldavite besonders nach dem Alkali-verhältnis zu. Die Aufnahme aller neuen Analysen in das zuerst von Suess [41] aufgestellte K-Na-Ca-Diagramm zeigt sehr deutlich, daß sich die Moldavite klar von den Australiten und Billitoniten trennen, die ein gemeinsames Feld bedecken und unter sich nicht zu trennen sind. Daß sich die Dichten und SiO₂-Gehalte bei den Moldaviten und Australiten überschneiden können, zeigen folgende vier Analysen:

Fundort	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Dichte
Moldavit, Senohradý [31]	74,91	0,72	3,76	2,383
„ , Něchov	77,08	0,54	3,33	2,395
Australit, Peake Station	77,72	1,29	1,96	2,385
„ , Hamilton	76,25	1,23	1,82	2,398

Es war daher überraschend, bei der systematischen Suche zwei Elemente zu finden, die eine klare Unterscheidung von Australiten und Billitoniten gestatten, Chrom und Nickel¹⁾. Die Schwankungen

¹⁾ Einige nach der alten Methode durch Vergleich in Glimmschichtaufnahmen bestimmten Werte sind in der Arbeit „Über Chrom und Nickel in Tek-

innerhalb der einzelnen Gruppe sind viel kleiner, als der Unterschied der beiden Gruppen, so daß auch keine Übergänge zu erwarten sind. Zur Kennzeichnung eignet sich das $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ - und $\text{NiO} : \text{FeO}$ -Verhältnis (q_{Fe}) besser, als die absoluten Gehalte, da es in den Gruppen recht konstant ist und vor allem direkt aus der Aufnahme ohne Kenntnis des FeO-Gehaltes erhalten wird.

Der klare Unterschied von Billitoniten und Australiten veranlaßte mich, einen kleinen Splitter, der auf dem Etikett als Fundort Billiton trägt (B 2), zu den Australiten zu stellen. Der Splitter, dessen Oberfläche keinerlei Ähnlichkeit mit allen mir bekannten Billitoniten zeigt, ähnelt einigen Australiten, mit denen er auch die rote Masse in den kleinen Löchern der Oberfläche gemeinsam hat. Sein Cr- und Ni-Gehalt entspricht den Australiten. Auch die Prüfung eines anderen Billitoniten, der bereits in seiner Form größte Ähnlichkeit mit Australiten zeigt, ergab auch chemische Übereinstimmung mit diesen. Hiernach ist es notwendig, alle Billitonite zu untersuchen, da es mir möglich scheint, daß früher Australite als Billitonite bezeichnet oder vielleicht von den Händlern absichtlich so verkauft wurden. Solange also keine abweichenden Resultate bei einwandfreien Billitoniten gefunden werden, muß an der charakteristischen Einheitlichkeit dieser Gruppe festgehalten werden¹⁾.

Die zuletzt ausgeführten Analysen des indochinesischen Fundgebietes, das in allem einen so einheitlichen Eindruck macht, zeigen doch überraschend einen klaren Unterschied im Cr- und vor allem Ni-Gehalt. Allerdings ist die Analysenzahl zu gering, als daß man entscheiden kann, ob die Funde zwischen den beiden fast 1000 km entfernten Gebieten einen ineinander übergehenden Gehalt zeigen oder sich tatsächlich zwei getrennte Gebiete abgrenzen lassen. Die Übereinstimmung von Nord-Indochina mit den Australien ist sehr auffällig, ebenso, daß sich auch die südlichen sehr stark Billiton nähern; allerdings bleiben sie im Mittel noch unter diesen.

Erst durch die weitere Untersuchung aller Fundgebiete im fernen Osten kann entschieden werden, ob die so deutliche Trennung in zwei Gruppen auch für alle übrigen bestätigt werden kann²⁾.

Be, B, Sr, Ba, Zr, V, Co, Cu, Ga, Pb in den Tektiten.

Auf die Wiedergabe der für die einzelnen Tektite bestimmten Werte konnte verzichtet werden, da die Schwankungen innerhalb der Tektiten kurz bekanntgegeben. Durch die Verbesserung der Methode konnten die Werte genauer bestimmt werden [33].

¹⁾ Ältere Analysen geben vereinzelt einen Cr- und Ni-Gehalt an. Nach Ampt [35 S. 119] enthält ein Obsidianit von Hamilton, Viktoria 0,03 % NiO + CoO und von Mt. Elephant 0,06 % NiO, doch sind diese Werte zu hoch.

Hier muß auch die spektroskopische Untersuchung von Exner gewürdigt werden [41 S. 239], der in Moldaviten folgende seltene Elemente fand: Ba, Sr, Mn, Cr, Ni und Pb. Er bemerkt ferner zur Analyse eines Flaschenglases, daß Ni darin fehlt.

²⁾ Zur halbquantitativen Bestimmung nach der Vergleichsmethode genügen Splitter von $\frac{1}{2}$ —1 mg.

Fehlergrenzen liegen und daher auch keine sicheren Schlüsse gestatten.

Be. Der Gehalt an BeO zeigt keine über 1:3 hinausgehenden Schwankungen; er beträgt in den Moldaviten weniger als in den Australiten und Billitoniten:

Moldavite	0,0005 % BeO
Australite und Billitonite	0,001 % BeO

Sr und Ba. Der Gehalt an Sr und Ba ist in den einzelnen Gruppen recht konstant, ob die festgestellten geringen Schwankungen (1:2) durch die Fehlergrenze der Methode oder im Material liegen, kann erst eine verfeinerte Analysenmethode zeigen. Daher werden auch nur die gemittelten Gehalte angeführt:

Tektite	0,02 % SrO	0,05 % BaO
-------------------	------------	------------

Von Hevesy und Würstlin [15] wurde in drei Moldaviten röntgenspektroskopisch gemessen:

Moldavite. . .	0,013	0,009 und 0,008 % SrO
----------------	-------	-----------------------

Zr. Zr ist im Verhältnis zu Titan in den Moldaviten doppelt so hoch als den übrigen Tektiten; daher sind die Absolutmengen gleich, da ja die Moldavite nur einen halb so hohen Titangehalt haben. Unterschiede sind nicht festzustellen.

Tektite	0,02 % ZrO ₂ (0,01—0,05 %)
-------------------	---------------------------------------

Von Hevesy und Würstlin wurden bestimmt [14]:

drei Moldavite .	0,016	0,011	0,015 % ZrO
------------------	-------	-------	-------------

V. Ein Vergleich mit den Titanlinien ließ keine Unterschiede erkennen: 0,005—0,01 % V₂O₃.

Der Vergleich mit Eisenlinien führt zu dem in allen Tektiten ähnlichen Wert von

Tektite	0,01 % V ₂ O ₃ .
-------------------	--

Co. Der Gehalt beträgt, soweit nachweisbar, etwa $\frac{1}{10}$ des Nickelgehaltes.

Cu. Kupfer ist in allen Aufnahmen enthalten:

Tektite	(0,0001—) 0,0003 % CuO
-------------------	------------------------

Ga. Die in Glimmschichtaufnahmen und Gesamtaufnahmen gemittelten Gehalte sind für alle Tektite übereinstimmend:

Tektite	0,001 (—0,002) % Ga ₂ O ₃ .
-------------------	---

Pb. In den Moldaviten scheint mehr Pb, als den übrigen Tektiten zu sein. Der sehr niedrige, schwierig bestimmbare Pb-Gehalt beträgt für die

Tektite	unter 0,0003 %, (0,0001) PbO.
-------------------	-------------------------------

B. Der Borgehalt ergibt sich im Mittel:

Moldavite.	0,003 % B ₂ O ₃
Australite, Billitonite	0,004 % B ₂ O ₃ .

Im Rohmaterial nicht bestimmbare Elemente.

Li. Eine von Goldschmidt und Mitarbeitern [10] im Alkaliauszug bestimmter Gehalt ergab

Moldavit . . . 0,003 % Li_2O .

Sc und Y. Sie wurden von Goldschmidt und Peters [6 S. 369] in den isolierten Sesquioxiden bestimmt. Sie erhielten als Mittel von 9 verschiedenen Bestimmungen

Moldavite . . . 0,0004 % Sc_2O_3

„ . . . 0,0002 % V_2O_3

Dabei wird auf die Gleichartigkeit aller untersuchter Stücke und die Abweichung von den Graniten und Obsidianen hingewiesen.

Mo. In keinem Tektit konnte dieses für die Obsidiane charakteristische Element nachgewiesen werden.

Ge. Die Hauptlinien werden von einer Bande gestört, sie sind auch in den günstigsten Fällen nicht nachzuweisen.

Tektite . . . — (unter 0,0005 % GeO)

Sn. Zinn kann nicht nachgewiesen werden, der Gehalt liegt unter 0,0003 %.

Tektite . . . — (unter 0,0003 % SnO)

Von Goldschmidt und Peters wurde ein Gehalt von 0,01 % für einen Moldavit angegeben [11 S. 283]. Ein derartig hoher Wert ist nach meinen Untersuchungen nicht möglich.

Darwinglas.

Die Untersuchung zeigte die starken Unterschiede gegenüber den eigentlichen Tektiten; ganz besonders mußte aber ein hoher Cr- und Ni-Gehalt auffallen, wie beim Vergleich mit dem Eisengehalt ($\text{Cr} : q = 1500$ und $\text{Ni} : q = 1800$) hervortritt. Trotzdem nur ein Stück untersucht werden konnte, glaube ich hieraus für die Entstehung wichtige Schlüsse ziehen zu dürfen (Analysen s. S. 406).

Kieselgläser von den Meteoritenkratern Henbury und Wabar (37).

Diese erhielten ihren hohen Nickelgehalt aus dem beim Aufschlag verdampfenden Meteoriten. Dem entspricht auch der niedrige Cr-Gehalt, der vielleicht aus dem eingeschmolzenen Sand stammt. So enthält der Sandstein unter der Schmelzrinde von Henbury den gleichen Betrag wie diese und einen sehr geringen, wahrscheinlich nicht aus dem Meteoriten stammenden Nickelgehalt.

Kieselglas aus der Libyschen Wüste (38).

Dieses besteht fast nur aus reiner Kieselsäure. Der Cr-Gehalt zeigt im Vergleich zu dem geringen Eisengehalt nichts Auffälliges. Ni wurde nicht gefunden und liegt unter der angegebenen Grenze von $q = 500$ bzw. 0,001 % NiO .

Ton.

Eine Mischung verschiedener Tonschiefer ergab die angeführten Cr- und Ni-Werte, auch in anderen Tonen konnte Cr und Ni in z. T.

höheren Gehalten gefunden werden; stets blieb aber das Verhältnis Cr:Ni höher als 2,5:1. Untersucht wurde Löß, Harznordrand; Ton, Röt von Jena; Ton aus Gipsen, Teufelslöcher, Jena; Salzton, Bohrung im Zechstein.

Schlussfolgerungen.

Vergleich der Tektite mit Tonen und der mittleren Zusammensetzung der Erdoberfläche. Die Ähnlichkeit der Tektite mit tonigen Sedimenten ist mehrfach hervorgehoben [22, 23], da sie sich außer auf den hohen Tonerdegehalt auch auf die Kalivormacht der Moldavite erstreckt. Im folgenden sind die Molekularzahlen für die sieben wichtigsten Elemente angegeben; die Summe aller Oxyde (Al_2O_3 , FeO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O) außer SiO_2 ist gleich 100 gesetzt, da sich ein Vergleich so am besten durchführen läßt.

	si	al	f	m	c	na	k
Moldavite	515	38	12,7	17,5	15	3,3	13,5
Australite	378	36,5	18,5	14,5	17,5	6,7	6,4
Indochines. Tektite . . .	331	37	20,0	14	14,5	6,8	7,7
Billitonite	305	33	20,5	18,5	15	6,5	6,5
Mittel der Tektite . . .	380	36	18	16	15,5	6	8,5
Norwegische Lehme ¹⁾ . .	212	33,5	20	18	12,5	7	9
Lithosphäre	190	29	18	17	17,5	12	6,5

Ich möchte hier nicht auf die Einzelheiten in den Unterschieden der Tektitgruppen eingehen, da ich nur auf die Ähnlichkeit mit Tonen und dem Mittel der Erdoberfläche hinweisen will.

Allerdings sei zu dem Unterschied zwischen Moldaviten und austral-asiatischen Tektiten, der in dem höheren si und k und dem niedrigeren f und na hervortritt, an das von Suess aufgestellte Na-K-Ca-Diagramm erinnert.

Das Mittel der Tektite mit dem der Erdoberfläche verglichen ergibt als auffälligsten Unterschied die höhere si-Zahl. f, m und c zeigt fast keinen Unterschied, dagegen ist na wesentlich niedriger und k und al etwas höher. Beim Vergleich mit den norwegischen Lehmen zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Alkaligehalt. Denn auch diese besitzen die charakteristische Kalivormacht, die durch die Auslaugung von Na (neben Ca) erreicht wurde. Dies wurde von Linck [23] in dem Sinne gedeutet, daß die Zusammensetzung der Tektite eine Folge wässriger Differentiation sei.

Eine mehr oder weniger weitgehende Übereinstimmung zeigt sich auch bei fast allen nur in geringer Konzentration auftretenden Ele-

¹⁾ Norwegische Lehme der Primärzone nach Goldschmidt [4 S. 124].

menten. Die Zusammensetzung der Tektite ist keineswegs eine „Stoffmischung unirdischer Abtönung“ (Suess [43], S. 124).

	Tektite %	Lithosphäre %		Tektite %	Lithosphäre %
Li ₂ O	0,003	0,01	Cr ₂ O ₃	0,006—0,06	0,055
BeO	0,0005—0,001	0,0005—0,002	MnO	0,12	0,1—0,12
B ₂ O ₃	0,004	0,001	NiO	0,002—0,04	0,025
SrO	0,02	0,05	CuO	0,0003	0,01
BaO	0,05	0,05	Ga ₂ O ₃	0,001—0,002	0,0015—0,002
TiO ₂	0,7—1,0	0,8—1,0	GeO ₂	— (u. 0,0005)	0,0005—0,001
ZrO ₂	0,02	0,02—0,03	SnO ₂	— (u. 0,0003)	0,001
V ₂ O ₃	0,01	0,015—0,02	PbO	0,0001—0,0003	0,002

Abweichungen, die die Genauigkeit der Werte überschreiten, finden sich bei Bor, das in den Tektiten höher ist und bei Cr und Ni, die sehr stark wechseln. Das Verhältnis Cr : Fe und Ni : Fe in den Moldaviten und Australiten ($q = 270$ und 80) entspricht den in Tonen gefundenen Werten ($q = 340$ und 100), liegt allerdings niedriger als die von Clarke und Washington angegebenen Zahlen ($q = 850$ und 400). Der Vergleich zeigt, daß in den Moldaviten und Australiten kein höherer Gehalt vorliegt, als man aus dem Vergleich mit den Tonen erwarten kann. Nur für die Billitonite werden höhere Gehalte erreicht.

Während die Elemente der linken Seite des periodischen Systems keine Unterschiede erkennen lassen, so daß z. B. eine Gesamtaufnahme von Tonen und Tektiten meist nicht unterschieden werden kann, zeigen die leichtsiedenden Elemente der rechten Seite einen verschieden starken, aber gleichsinnigen Unterschied. Der Gehalt an Cu, Ge, Sn und Pb ist in den Tektiten niedriger als wie für die Erdoberfläche angegeben. Damit ist an einem sehr geringen, gegenüber der Erdoberfläche deutlich verringertem Gehalt in den Tektiten nicht zu zweifeln. Man könnte annehmen, daß die Metalle aus diesen bei hoher Temperatur eingeschmolzenen Gläsern verdampft sind.

Die Hypothese von Spencer.

Im Anschluß an die Untersuchung der Kieselgläser von Henbury und Wabar glaubt Spencer auch für das Silikatglas aus der Libyschen Wüste, das Darwinglas und die Tektite einen gleichen Ursprung annehmen zu dürfen.

Die Untersuchung des Kieselglases aus der Libyschen Wüste hat keinen Nickelgehalt ergeben, der diese Frage sicher entscheiden könnte. Erst die weitere Nachforschung in dem Fundgebiet wird zeigen, ob tatsächlich auch größere Mengen von nickelarmem oder -freiem Kieselglas beim Aufschlag eines Meteoriten entstehen können.

Das Darwinglas darf auf Grund seines hohen Cr- und Ni-Gehaltes als ein Aufschlagprodukt angesehen werden. Spencer hat hierfür gewichtige Gründe angeführt; so zeigt der Vergleich der Formen mit den Gläsern von Henbury und Wabar z. T. größte Übereinstimmung. Auch konnte er in gewissen Arten magnetische Metallkügelchen nachweisen [36], wie sie sich auch in den anderen Kieselgläsern gebildet haben. Ein charakteristischer Unterschied darf aber nicht übersehen werden: der hohe Cr- und Ni-Gehalt gleichzeitig.

Bei der Betrachtung der Tektitanalysen fiel der sehr starke Wechsel im Cr- und Ni-Gehalt auf. Ein Unterschied im Mittel der Tektitgruppen im Cr-Gehalt um das 10fache und im Ni-Gehalt um das 20fache oder auf den Eisengehalt bezogen um das $3\frac{1}{2}$ - und 8fache muß für die Erklärung der Entstehung von besonderer Bedeutung sein. Aber nur die Billitonite und Süd-Indochina enthalten mehr Cr und Ni, als nach dem Vergleich mit den Tonen zu erwarten ist; doch ist die Menge zu gering, als daß sie mit den Kieselgläsern verglichen werden kann. Eher wäre ein Vergleich mit dem Darwinglas möglich, da von den Moldaviten über die Billitonite zum Darwinglas das Verhältnis Cr : Ni immer mehr zugunsten des Ni verschoben wird (s. S. 407).

Hiernach kann also eine Stütze für die Spencersche Hypothese aus den Analysen nicht erbracht werden.

Die Analysen können andererseits nicht zugunsten einer kosmischen Herkunft der Tektite gedeutet werden, zumal als sie die Ähnlichkeit mit dem Durchschnitt der Erdoberfläche gezeigt haben.

Die untersuchten Tektite können auf Grund der Analyse in folgende unterschiedene Fundortgruppen eingeteilt werden:

Europäisches Gebiet	Böhmen, Mähren
Austral-Asiatisches Gebiet	Australien
	Nord-Indochina
	Süd-Indochina
	Billiton und Borneo

Das Glas von Paucartambo in Peru.

Von Linck [22, 24] wurde ein Glas aus Peru beschrieben und besonders auf Grund seiner Zusammensetzung, der Kristallführung und der Oberfläche als Tektit gedeutet. Da es chemisch sehr stark von den Tektiten im engeren Sinne abweicht, habe ich es in der oben genannten Weise bezeichnet (s. S. 414).

Die Spektralanalyse zeigt die einzigartige Zusammensetzung dieses Glases; die Abweichung von den Tektiten, aber auch den Obsidianen (s. später: frei von Mo!) tritt deutlich hervor. Die auf-

Chemische Analyse:		Spektralanalyse:		Spektralanalyse:	
%		%		%	
SiO ₂	70,56	Li ₂ O ¹⁾	0,8	MnO	0,1
Al ₂ O ₃	20,54	Na ₂ O ¹⁾	3,5	NiO	— (unter 0,001)
FeO, MnO	0,96	K ₂ O ¹⁾	2,7	CuO	0,002
MgO	0,11	Rb ₂ O	0,005	ZnO	0,005
CaO	0,78	Cs ₂ O	— (unter 0,003)	HgO	0,002 (?)
Na ₂ O	3,42	BeO	0,01—2	Ga ₂ O ₃	0,01—2
K ₂ O	3,41	SrO	—	Tl ₂ O ₃	0,0005
		BaO	—	GeO ₂	unter 0,0005
		B ₂ O ₃	0,8	SnO ₂	0,03
		TiO ₂	0,05	PbO	0,001
		ZrO ₂	+ (0,001)	As ₂ O ₃	0,03
		V ₂ O ₃	+ (0,001)	Sb ₂ O ₃	+
		Cr ₂ O ₃	— (unter 0,001)	Bi ₂ O ₃	+
		MoO ₃	—		

fällig hohen Gehalte an B, Li, Be, Sn und As könnten, allein nach der Analyse beurteilt, auf pegmatitisch-pneumatolytische Restschmelzen hinweisen. Die absonderliche Stellung dieses Glases konnte hiermit erneut bestätigt werden, doch bedarf es weiterer Untersuchungen, um Klarheit über die Entstehung zu erhalten.

Die columbianischen Glaskugeln.

Glaskugeln und Gläser von wechselnder, meist bräunlicher Farbe, die in Columbien verstreut vorkommen, wurden von Stutzer [40] besonders auf Grund ihrer Oberfläche als Tektite gedeutet. Ihre Zusammensetzung zeigt aber, wie auch Martin [28] kürzlich ausführte, größte Ähnlichkeit mit Obsidianen; allerdings sind anstehende Obsidiane noch nicht gefunden worden.

Es wurde von der großen Glaskugel und zwei Splittern aus dem Caucatal quantitative Aufnahmen gemacht. Die drei Spektren unterscheiden sich in keiner Weise, so daß für die drei Gläser gleiche Entstehung angenommen werden muß. Die beiden Splitter gleichen aber vollkommen den Obsidianen. Ferner ergab die Analyse der Glaskugel als charakteristisches seltenes Element Molybdän, das auch in folgenden Obsidianen in der Größenordnung 0,003—0,01 % gefunden wurde:

Obsidian von Lipari,
 Obsidian von Marekansk,
 Obsidian von Mexiko (Pfeilspitze),
 Bentonit.

¹⁾ Bestimmt aus der Gesamtsumme der Alkalien und ihrem spektrographisch bestimmten Verhältnis.

Ein gleicher Molybdängehalt wurde in einer kleinen Glaskugel (MO 7 der Abb. 1) gefunden, die als Bouteillenstein von Moldauthein bezeichnet und verkauft worden war. Ihre braune Farbe, die Abweichung von Dichte und Lichtbrechung der Tektite und verschiedene gut ausgebildete Kriställchen ließen von vornherein an ihrer Tektitnatur zweifeln. Die Analyse ergab die Ähnlichkeit mit anderen Obsidianen.

Die für die Tektite charakteristischen Elemente Cr und Ni fehlen in diesen Gläsern, dafür sind einige andere Elemente in höheren Konzentrationen vorhanden:

	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	SnO ₂	PbO
Glaskugel, Cali .	0,002	0,001—3	+	—	0,001
Obsidian, Mexiko	0,01	0,01	unter 0,0005	unter 0,001	
„ , Lipari	0,005	0,0005—1	„ 0,0005	„ 0,001	0,001
„ , MO 7 .	0,002	0,001—3	+	„ 0,001	0,001

Zusammenfassung.

Ein Moldavit wird beschrieben, dessen Schlieren einen Unterschied im Brechungswert von 0,0055 zeigen.

Die schlierigen Einschlüsse der Moldavite zeigen nicht nur verschiedene Lichtbrechung und Spannungsdoppelbrechung, sondern auch verschiedene Korrosion; hierdurch entstehen die „Fingernageleindrücke“ und „Stoppeln“ auf der Oberfläche.

Dichte und Brechungswerte (für 25 Tektite) liegen auf einer Geraden.

Für die spektralanalytische Untersuchung wird die Methode von Mannkopff und Peters verwandt.

Der Emissionsort im Lichtbogen ist für Bogen- und Funkenlinien verschieden, hierdurch wird der Charakter einer Linie erkannt (z. B. für die Auswahl homologer Linienpaare). Ebenso ändert sich deren Intensitätsverhältnis mit der Bogentemperatur bei Verdampfung wechselnder Substanzmengen, so daß bei geringen Substanzmengen die Funken-, bei großen die Bogenlinien empfindlicher sind.

Die fraktionierte Destillation und die Unregelmäßigkeiten im Brand werden mit einer neuartigen gleichmäßig verschobenen Kasette aufgenommen.

Die Kohlestäbe werden mit 180—200 Amp. bei direktem Stromdurchgang vollkommen gereinigt.

Die quantitative Bestimmung ($\pm 25\%$) von Chrom und Nickel unter Verwendung des Sektors mit besonderer Abbildungsanordnung erfolgt durch Vergleich mit Eisenlinien.

Die Reproduzierbarkeit der Einzelaufnahmen beträgt $\pm 10\%$, sie wird verbessert, wenn die Substanz mit Kohlepulver gemischt in die Bohrung gedrückt wird.

Die Bestimmung der im Rohmaterial der Tektite nachweisbaren seltenen Elemente ergibt die Werte S. 405 und S. 408.

Der Vergleich der Tektite mit dem Mittel der Erdoberfläche zeigt eine auffällige Ähnlichkeit (s. S. 412).

Die Gehalte an Chrom und besonders Nickel wechseln im Gegensatz zu den anderen Elementen sehr stark. Reich sind die Tektite von Billiton, Borneo und Süd-Indochina, arm die von Australien, Nord-Indochina und Böhmen.

In den Darwingläsern, den Kieselgläsern der Meteoritenkrater von Henbury und Wabar und dem Kieselglas aus der Libyschen Wüste wurden wechselnde Mengen von Chrom und Nickel gefunden.

Die Analyse des Glases von Paucartambo (S. 414) zeigt seine einzigartige, von den Obsidianen verschiedene Zusammensetzung.

Die columbianischen Glaskugeln haben Obsidianzusammensetzung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena ausgeführt. Herrn Prof. Heide bin ich für seine stete Förderung zu herzlichem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- (1) E. I. Dunn, Australites. Bull. geol. Surv. Victoria 1912, Nr. 27. —
- (2) R. Frerichs, Ann. d. Physik 81, 811, 1926. — (3) W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse 1930, Teil I, W. Gerlach u. W. Gerlach Teil II, 1933. — (4) V. M. Goldschmidt, Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. 17, 112, 1932. — (5) V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Zur Geochemie des Galliums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1931, 165. — (6) Dieselben, Zur Geochemie des Berylliums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1932, 360. — (7) Dieselben, Zur Geochemie des Bors. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1932, 402. — (8) Dieselben, Zur Geochemie des Bors II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1932, 528. — (9) Dieselben, Zur Geochemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1933, 141. — (10) V. M. Goldschmidt, H. Berman, H. Hauptmann u. Cl. Peters, Zur Geochemie der Alkalimetalle. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1933, 235. — (11) V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Zur Kenntnis der Troilitknollen der Meteoriten. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1933, 277. — (12) A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen. Handbuch d. Physik XIV, 324, 1927. — (13) F. Heide, E. Herschkowitsch u. E. Preuß, Ein neuer Hexaedrit von Cerros del Buei Muerto, Chile. Chemie der Erde 7, 483, 1932. — (14) G. v. Hevesy u. K. Würstlin, Die Häufigkeit des Zirkoniums. Z. anorg. u. allg. Chemie 216, 305, 1934. — (15) Dieselben, Über die Häufigkeit des Strontiums. Z. anorg. u. allg. Chemie 216, 312, 1934. — (16) G. v. Hevesy, A. Merkel u. K. Würstlin, Die Häufigkeit des Chroms und Mangans. Z. anorg.

- u. allg. Chemie 219, 192, 1934. — (17) G. Heyne, Eine Methode zur Reinigung von Spektralkohlen. Z. angew. Chemie 43, 711, 1930; 45, 612, 1932. — (18) H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin 1926. — (19) H. Konen, Strahlung des Lichtbogens. Handb. d. Physik XIX, 267, 1928. — (20) A. Lacroix, Les Tectites de l'Indochine. Arch. Mus. nat. d'hist. nat. 6. sér. 8, 139, 1932. — (21) Derselbe, Nouvelles observations sur la distribution des tectites en Indochine et dans les pays voisins. C. R. 199, 6, 1934. — (22) G. Linck, Ein neuer kristallführender Tektit von Paucartambo in Peru. Chemie der Erde 2, 157, 1926. — (23) Derselbe, Oberfläche und Herkunft der meteorischen Gläser (Tektite). N. Jb. B. B. 57¹ A, 223, 1928. — (24) Derselbe, Über den Tektit von Paucartambo. C. B. Min. 1934, A 13. — (25) R. Mannkopf, Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. Z. Phys. 76, 396, 1932. — (26) Derselbe, Über Elektronendichte und Elektronentemperatur in frei brennenden Lichtbögen. Z. Phys. 86, 161, 1933. — (27) R. Mannkopf u. Cl. Peters, Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Phys. 70, 444, 1931. — (28) R. Martin, Are the „Americanites“ Tectites? Leidsche geol. Mededeel. 6, 123, 1934. — (29) H. Moritz, „Universalvergleichslösungen“ und „beste“ Linien zur Bestimmung spurenweise beigemengter Elemente in Erz- und Gesteinsanalysen durch Emissions-spektralanalyse. Chemie d. Erde 8, 1934. — (30) W. Noll, Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde 8, 507, 1934. — (31) R. Nováček, Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung einiger Tektite aus Böhmen und Mähren. Bull. int. de l'Acad. d. Sci. de la Boh. 33, 164, 1932. — (32) O. Oldenburg, Z. f. wiss. Photogr. 13, 135, 1913. — (33) E. Preuß, Chrom und Nickel in Tektiten. Naturwissenschaften 22, 480, 1934. — (34) A. K. Russanow, Über die Herstellung von spektralreinen Kohleelektroden. Z. anorg. u. allg. Chemie 219, 332, 1934. — (35) G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse. Methoden der physikalischen Chemie I. Leipzig 1933. — (36) L. I. Spencer, Origin of Tectites. Nature 132, 571, 1933. — (37) Derselbe, Meteoric iron and silica-glass from the meteorite craters of Henbury (Central-Australia) and Wabar (Arabia). Min. Mag. 23, 387, 1933. — (38) L. I. Spencer and P. A. Clayton, Silica-glass from the Libyan Desert. Min. Mag. 23, 501, 1934. — (39) A. Stock u. F. Cucuel, Die Verbreitung des Quecksilbers. Naturwissenschaften 22, 391, 1934. — (40) C. Stutzer, Kolumbianische Glasmeteoriten (Tektite). C. B. Min. 1926 A 137. — (41) F. E. Sueß, Die Herkunft der Moldavite und verwandter Gläser. Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 50, 193, 1900. — (42) Derselbe, Rückschau und Neuere über die Tektitfrage. Mitt. geol. Ges. Wien 7, 51, 1914. — (43) Derselbe, Zur Beleuchtung des Meteoritenproblems. Mitt. geol. Ges. Wien 25, 115, 1932. (Diese drei Arbeiten enthalten ein vollständiges Literaturverzeichnis.) — (44) C. E. Tilley, Density, refractivity and composition relations of some natural Glasses. Min. Mag. 19, 275, 1922. — (45) F. E. Wright, Journ. opt. Soc. Americ. 21, 485, 1931.

Tafelerklärung.

Tafel V.

Abb. 1—3. Moldavit, Prabsch, Böhmen. Schnitt durch die Wandung einer aufgebrochenen Blase (Schliffdicke 1,5 mm, Vergr. 3fach).

1. Beleuchtung mit Mattscheibe: Hervortreten der Farbunterschiede der Schlieren.
2. Beleuchtung mit Kondensor: Hervortreten der Brechungsunterschiede der Schlieren.
3. Beleuchtung mit Kondensor und + Nicols: Sichtbarmachung der Spannungen.
4. Moldavit, Mileschau, Böhmen. Schnitt durch eine flache Scherbe (Schliffdicke 2,2 mm, Vergr. 4fach). Beleuchtung mit Kondensor. Bei dem Pfeil eine von der Korrosion nicht angegriffene Schliere.

Tafel VI.

5. Verschiedener Emissionsort im Lichtbogen ungereinigter Homogenkohlen. Abgebildet eine Zone der Glimmschicht 2 mm neben der Bogenachse: Verschiedene Lage der Bogen- und Funkenlinien von Ca (Höhe des Spektrums 4 mm).
6. Verschiedener Emissionsort und Temperaturänderung mit der Substanzmenge (Substanz: Tektit, Höhe der Glimmschicht 1 mm, Belichtungszeit 1 Sek.).

a) viel verdampfende Substanz: Bogenlinien (Ti I) stärker als Funkenlinien (Ti II) beim Vergleich mit b.

b) wenig Substanz: Funkenlinien liegen über den Bogenlinien.

7. Temperaturänderung im Bogen (Substanz: Alkalisulfat + 5 % Fe_2O_3). Kathode unten.

a) sehr viel Alkali: niedrige Temperatur.

b) sehr wenig Alkali: hohe Temperatur.

8. Gesamtaufnahme mit dem Sektor. Bezeichnet Ni 3414,8 und die zur quantitativen Bestimmung benutzten Fe-Linien.

a) Tektit, Tan-hai, Kuangchow, Nord-Indochina. 0,003 % NiO.

b) Tektit, Nord-Cambodge, Süd-Indochina. 0,023 % NiO.

- Abb. 9 und 10. Aufnahmen mit gleichmäßig verschobener Kassette (während 5 Min. Brand 10 Sek. belichtet).

9. Germaniterz, zur Hälfte in 8 mm tiefe und 2 mm weite Bohrung gefüllt: fraktionierte Destillation. (Nach 4 Min. Schmelzkügelchen herausgesprungen.)

10. 1 Teil Germaniterz und 3 Teile Kohlepulver gemischt, in 8 mm tiefe und 3 mm weite Bohrung gefüllt (der oberste Millimeter nur mit reiner Kohle): sehr regelmäßiger Brand, geeignet für quantitative Aufnahmen, kein Herausspringen.

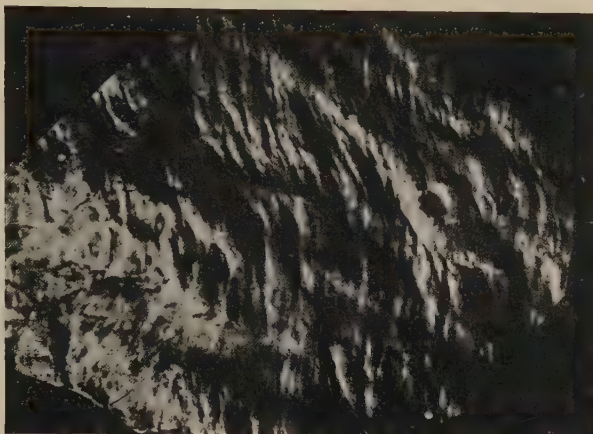


Fig. 1



Fig. 2

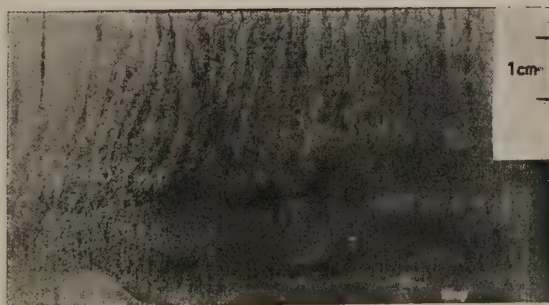


Fig. 3

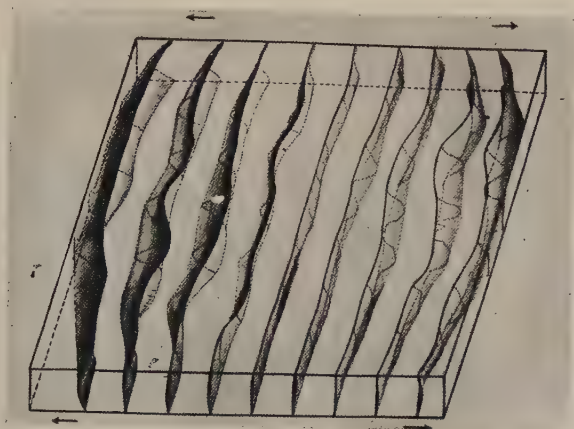


Fig. 4

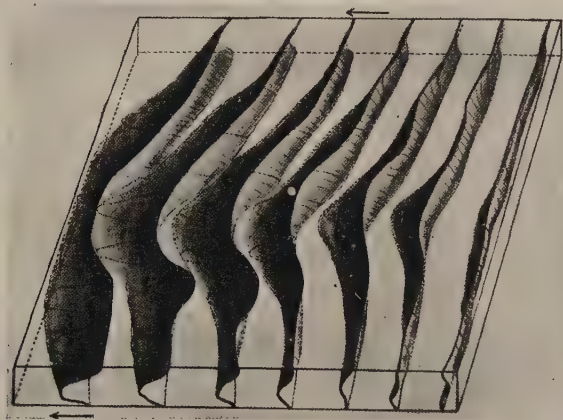


Fig. 5

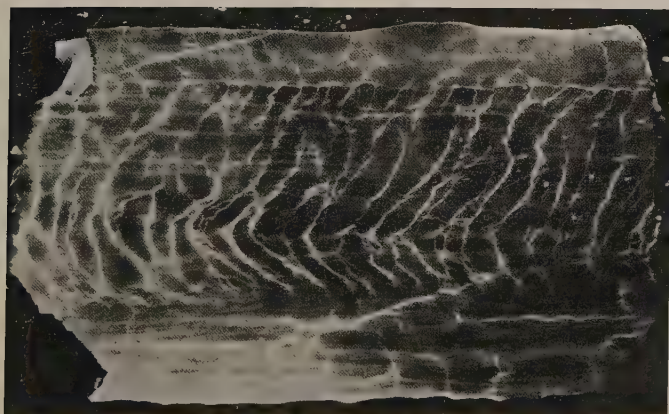


Fig. 6



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

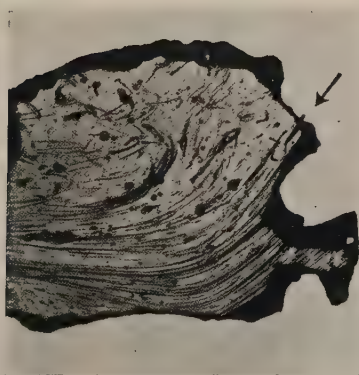


Fig. 4

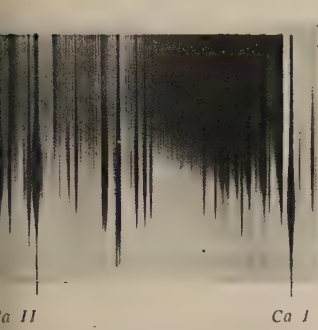
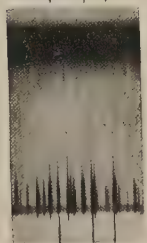
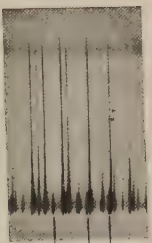


Fig. 5

Ti II 3387,8
Ti I 3385,9
Ti II 3383,7
Zr II 3391,9
Ti II 3394,6



Fig. 6



Fe II 2755,73
Fe II 2749,32
Fe II 2739,55

Fig. 7

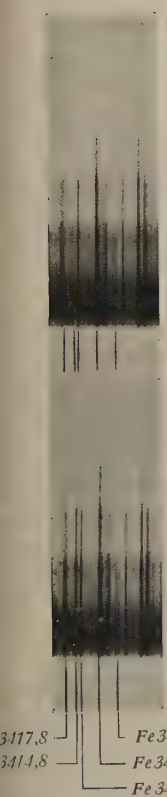


Fig. 8

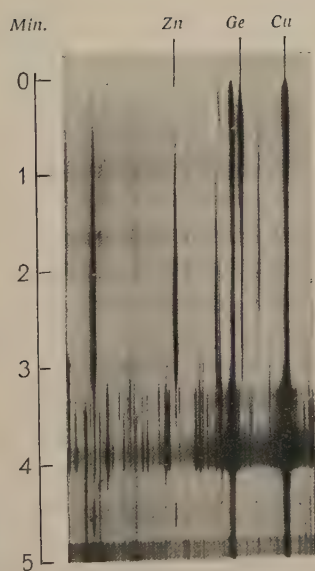


Fig. 9

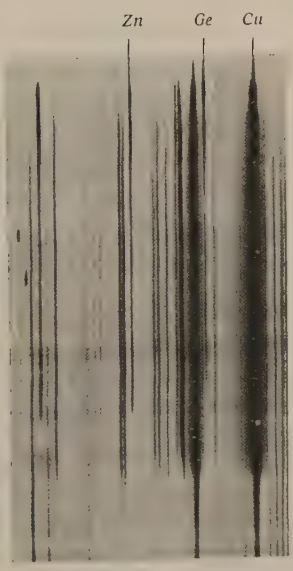


Fig. 10

Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung in Siam.

Von E. Blanck, W. Credner und E. v. Oldershausen.

Mit 1 Karte und 2 Abbildungen im Text.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Proben von Verwitterungs- und Bodenbildungen sind von W. Credner auf seinen Reisen in Siam (1927—29) gesammelt worden und uns mit Fundortsbeschreibungen und Abbildungen zur Bearbeitung übergeben. Diese letztere wurde mit Mitteln, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, im Bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Der Zweck der Untersuchung kann nicht mehr als eine erste Anbahnung der bisher noch fast fehlenden Kenntnisse von der Bodenwelt Siams sein. Für ein darüber hinausgehendes Ziel reicht das vorliegende Material nicht aus, wie das wohl meist bei der ersten Sammlung von Bodenproben in einem wenig erschlossenen tropischen Land von der Größe Deutschlands, auf Reisen, die dazu noch anderen Forschungsaufgaben dienen, der Fall sein wird. Eine weitere Aufgabe der Untersuchung wird aber sein, soweit das Material dieses zuläßt, festzustellen, ob die auf Grund seiner Beobachtungen im Gelände von Credner gezogenen Schlüsse hinsichtlich der Verteilung und Ausbildung der Böden auch mit der durch chemische und bodenkundliche Untersuchung ermittelten Beschaffenheit derselben in Einklang zu bringen sind. Wir stellen diese daher hier an den Anfang.

Die in der hinterindischen Landschaft in bezug auf die Böden am meisten in die Augen fallende Tatsache ist der Farbgegensatz zwischen den Reisfeldböden der Flußaufschüttungsebenen und den Bodenbildungen der Hügel- und Gebirgslandschaften. Sämtliche in den Aufschüttungsebenen Siams auftretenden Böden sind von grauer Farbe, während die in den Landschaften mit Relief entwickelten Böden dem Typus der Gelb-, Braun- oder Roterden angehören.

Weiter macht sich in den Landschaften mit Relief, und zwar sowohl in den immerfeuchten Gebieten der malaiischen Halb-

graphischen Verhältnissen ändert. Auf dem Koratplateau treten lokal anstatt der Eisenkrusten auch Kalkkrusten auf und an den Rändern der periodischen Überschwemmungsgebiete Salzkrusten.

Wieweit es trotz des vielfach nicht ausreichenden Materials gelungen ist, die Beobachtungen in der Natur durch die Arbeiten im Laboratorium zu erhärten, werden die nachfolgenden Untersuchungen dartun, die wir in regionaler Anordnung bringen.

1. Verwitterung im immerfeuchten Halbinselgebiet unter etwa 7° n. Br.

Die Bodenproben 16—18 sowie Hdst. 234 und 237 sind in dem zu Siam gehörenden Teil der Malaiischen Halbinsel auf der Linie Singora-Satul entnommen. Hier zieht von N nach S die von tropischem Regenwald bedeckte Kao-Luang-Kette etwa durch die Mitte der Halbinsel, während sich westwärts und ostwärts bis zu den Küsten niedere Abtragungsebenen erstrecken. In der Gebirgskette legen sich an die Flanken eines Granitkerns beiderseitig Gebiete permokarbonen Kalkes an, während die Flächen vor den Bergzügen wahrscheinlich in einer älteren Tonschiefer-Sandsteinformation entwickelt sind.

Probe 17 entstammt einem Hang der Granitkette, Probe 16 einem solchen des östlich anschließenden Kalkgebirgszuges, während Probe 18 auf den Flächen zwischen diesem und dem Golf von Siam, und zwar 3 km südwestlich der Bahnstation Kuen Ngien, entnommen wurde. Das Gebiet hat über 2000 mm Jahresniederschläge.

Probe 17 aus dem Granitgebirgsland ist 1 m unter der mit Regenwald bedeckten Oberfläche entnommen. Es ist ein Verwitterungsboden von gelbbrauner Farbe und läßt auf Grund der mechanischen Analyse und der Hygroskopizitätsbestimmung erkennen, daß es sich um einen lehmig-sandigen Boden handelt, der reichlich durch Sandbestandteile ausgestattet ist.

Der Hygroskopizitätswert des unter 2 mm Korngröße liegenden Anteils beträgt nämlich 3,88, und die mechanische Analyse (bezogen auf wasserfreie Substanz) zeigt nachstehende Zusammensetzung, wobei zu bemerken ist, daß der Anteil der gesamten Probe an Bestandteilen über 2 mm Korngröße etwa die Hälfte ausmacht.

Grobsand 2,0—0,2 mm %	Feinsand 0,2—0,06 mm %	Mehlsand 0,06—0,02 mm %	Schluff 0,02—0,002 mm %	Rohton unter 0,002 mm %	Summe %
55,0	14,7	19,8	9,4	0,7	99,6

Die chemische Analyse dieses Bodens und des dazugehörigen Muttergesteins erbrachte nachstehende Ergebnisse, die sowohl im

ursprünglichen Befund als auch des besseren Vergleiches halber in der Umrechnung auf von Wasser und von organischer Substanz befreite Masse wiedergegeben sind:

	Hdst. 237 Granit %	Boden Probe 17		wasser- und org. Subst.-frei berechnet	
		Gesamt- analyse	HCl- Auszug		
		unter 2 mm		Granit	Boden
		%	%	%	%
SiO ₂	75,26	73,87	1,76 ¹⁾	74,96	74,29
TiO ₂	Sp.	0,36	Sp.	Sp.	0,36
Al ₂ O ₃	13,85	14,90	3,04	13,80	14,98
Fe ₂ O ₃	1,20	1,72	0,90	1,20	1,73
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	0,04	Sp.	Sp.
CaO	0,87	0,10	0,10	0,87	0,10
MgO	0,53	0,38	0,11	0,53	0,38
K ₂ O	5,07	4,22	0,15	5,05	4,24
Na ₂ O	3,04	0,52	0,06	3,03	0,52
P ₂ O ₅	—	0,06	0,06	—	0,06
SO ₃	—	0,01	0,01	—	0,01
CO ₂	—	0,06	0,06	—	0,06
org. Substanz . .	—	0,11	—	—	—
Hydratwasser . .	0,58	3,24	3,24	0,58	3,26
Feuchtigkeit . .	0,12	0,71	0,71	—	—
Summe . .	100,52	100,26	10,24	100,02	99,99

Ein Vergleich der Bauschanalyse des Granits mit der seines Verwitterungsbodens weist auf eine sehr geringe Verwitterung des Granits hin, denn bei fast gleichbleibendem SiO₂-Gehalt ist nur eine unerhebliche Vermehrung der Sesquioxyde im Boden eingetreten, die auf Kosten der Wegfuhr der Erdalkalien und Alkalien, und zwar in erster Linie des Kalkes, Natrons und Kalis stattgefunden haben dürfte. Es ist also wohl eine hydrolytische Zerlegung der Silikate eingetreten, worauf auch die Vermehrung des Hydratwassers im Boden hinweist, aber dieselbe hat sich nur in einem verhältnismäßig recht kleinen Umfange vollzogen. Das ist eine eigenartige Erscheinung, wenn man bedenkt, daß sich der Verwitterungsvollzug im tropischen Gebiet unter einer mit Regenwald bedeckten Oberfläche vollzogen hat, und zwar in unmittelbarer Nähe des Auftretens von Roterde auf Kalk und von Laterit, deren Gegenwart subtropische bzw. tropische Bodenbildungsvorgänge voraussetzen. Es scheint daher der Schluß nicht unberechtigt zu sein, daß wir es in dem Granitverwitterungsboden gar nicht mit einem solchen im eigentlichen Sinne zu tun haben, sondern mit einem anfänglichen Zerlegungsprodukt des Granits, aus dem sich dann erst der eigentliche Boden entwickelt,

¹⁾ Davon sind 0,19% HCl-löslich, 1,57% karbonatlöslich.

jedoch fehlt uns eine Probe des letzteren. Es könnte dieser eigenartige Befund aber auch in der Weise gedeutet werden, daß der Boden bei den im vorliegenden Gebiet sehr reichlich niedergehenden Niederschlägen eine sehr starke Auswaschung erfahren hat, so daß nur noch das verhältnismäßig wenig angegriffene Bodenskelett zur Hauptsache übrig geblieben ist. Da jedoch der „Boden“ einen stark grusigen Charakter trägt und nach Behandlung mit Wasser, welches die alle Bestandteile überziehende Staubhaut entfernt, ein ziemlich frisches Aussehen erkennen läßt, so dürfte wohl die zuerst geäußerte Vermutung den richtigen Sachverhalt treffen, denn die mit Wasser behandelten Anteile der Probe 17 über 2 mm Korngröße zeigten sich als recht wenig angegriffene Quarz- und Feldspatbruchstücke, und der unter 2 mm liegende Anteil erwies sich gleichfalls als aus solchen von kleinerem Ausmaße zusammengesetzt, jedoch noch selten mit Biotitbruchstücken vermengt.

Probe Nr. 16 ist eine Roterde auf Kalkgestein, 36 km südwestlich von Kuen Ngien, gleichfalls 1 m unter der mit Regenwald bestockten Oberfläche entnommen. Wie die Analyse des Gesteins erkennen läßt, handelt es sich um einen Dolomit, der nur relativ wenig Silikatanteile enthält. Die auf ihm zur Ausbildung gelangte Roterde entspricht ihrer chemischen Zusammensetzung nach einer typischen

	Gestein %		Roterde (unter 2 mm Korngröße)	
			Gesamt- analyse %	HCl- Auszug %
CaCO ₃ . .	59,64	SiO ₂	56,56	1,62 { 0,23 HCl-löslich 1,39 Na ₂ CO ₃ -lösl.
MgCO ₃ ¹⁾ .	37,53	TiO ₂	0,72	Sp.
SiO ₂ . . .	1,01	Al ₂ O ₃	18,97	5,61
Al ₂ O ₃ . . .	0,55	Fe ₂ O ₃	10,32	9,62
Fe ₂ O ₃ . . .	0,43	Mn ₂ O ₄	1,08	0,42
K ₂ O	0,20	CaO	0,30	0,30
Na ₂ O	0,21	MgO	0,50	0,26
Hydr. H ₂ O	0,53	K ₂ O	1,85	0,10
Feuchtigkeit	0,06	Na ₂ O	0,38	0,06
		P ₂ O ₅	0,09	0,09
		SO ₃	0,03	0,03
		CO ₂	0,23	0,23
		org. Substanz	0,38	—
		(N)	(0,07)	—
		Hydr. H ₂ O .	7,00	7,00
		Feuchtigkeit .	2,15	2,15
Summe . .	100,16		100,56	27,49

1) Hier fehlen allerdings 0,16 g CO₂ auf Grund der Analyse.

Terra rossa des Mittelmeergebietes. Eigentümlicherweise führt sie ihrer mechanischen Analyse zufolge nur einen verschwindend niedrigen Gehalt an Rohton, wie er sonst in derartigen Bildungen nicht üblich ist, dagegen einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Schluffanteilen, woraus sich denn auch der Ausfall des sich für eine derartige Bildung in annähernd normaler Höhe bewegendes Hygroskopizitätswertes von 12,30 erklärt.

Mechanische Analyse der Roterde (bezogen auf wasserfreie Substanz):

Grobsand 2,0—0,2 mm %	Feinsand 0,2—0,06 mm %	Mehlsand 0,06—0,02 mm %	Schluff 0,02—0,002 mm %	Rohton unter 0,002 mm %	Summe %
10,0	28,0	24,1	37,5	0,6	100,2

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß Probe 16 und 17 aus Gebirgsland mit kräftigem Relief stammen und von Talhängen entnommen sind.

Probe 18 stammt dagegen von der Rumpffläche vor dem Gebirgsfuß, d. h. östlich desselben, aus einer Landschaft ohne Relief, also ohne nennenswerte oberflächliche Materialabfuhr. Daher ist hier eine dem Endstadium tropischer Lateritverwitterung näherstehende Bildung hervorgegangen, was im benachbarten Gebirgsland nicht erreicht wird, da das Material dort zu schnell durch Abspülung, Gekrieche und Ausspülung abwandert. Das Gestein, aus dem sich der Laterit entwickelt hat, ist nirgends aufgeschlossen. Es dürfte sich aber wohl um die ältere Tonschiefer-Sandsteinformation handeln, die das Liegende des Permokarbonkalkes bildet.

Die Probe Nr. 18, die als Laterit Bezeichnung gefunden hat und zu der das Handstück 234 als zugehöriges Gestein gekennzeichnet ist, stellt eine an der Luft steinharte und dunkelrot gefärbte Masse vor. Im Aufbruch zeigt sie sich gelbbraun und mit roten und schwarzen Eisenflecken durchsetzt. Das Material dieser Probe konnte in zwei Teile zerlegt werden, die beide getrennt zur Untersuchung gelangten. Es ist erstens die Feinerde unter 2 mm Korngröße, sie besteht aus kleinen Bröckchen und zweitens, die großen in der Probe enthaltenen Brocken und Eisenkrustenstücke. Das Handstück 234 läßt nicht erkennen, welcher Gesteinsart es seine Abkunft verdankt. Es ist ein „vollkommen laterisiert“ aussehendes Gestein, das auch nicht mehr die Struktur seines Muttergesteins erkennen läßt. Wie jedoch die chemische Analyse erweist, ist der Laterisierungsvorgang trotz des stark verwitterten Aussehens der Stufe erst in seinen Anfängen

begriffen. Die Zugehörigkeit der drei Proben zueinander steht außer Zweifel und geben sie den Verlauf des fortschreitenden Laterisierungs-vorgangs des schon stark angegriffenen Gesteins über die Feinerde-anteile der Probe 18 bis zur Krustenbildung wieder, wobei allerdings darauf hingewiesen werden muß, daß in keiner der Proben schon ein ausgesprochener Laterit vorliegt. Schon allein die geringe Menge des Hydratwassers spricht dagegen.

	Hdst. 234 Lateritisches Gestein %	Probe 18	
		Feinboden unter 2 mm %	Grobe Brocken und Lateritkrusten- masse %
SiO ₂	63,98	57,67	45,56
TiO ₂	0,60	0,70	0,70
Al ₂ O ₃	8,90	12,20	11,25
Fe ₂ O ₃	19,58	20,30	32,50
Mn ₃ O ₄	—	Sp.	Sp.
CaO	Sp.	0,35	0,30
MgO	0,65	0,80	0,89
K ₂ O	1,44	1,25	1,13
Na ₂ O	0,25	0,30	0,14
CO ₂	0,05	0,17	0,17
Hydratwasser	3,50	5,23	5,89
Feuchtigkeit .	0,65	1,49	1,59
Summe . .	99,60	100,46	100,12

2. Tropische Roterde auf dem Theralit von Bo Ploi in Westsiam.

Basaltische Gesteine treten in Siam in nur wenigen und räumlich begrenzten Vorkommen auf; jedoch fallen sie durch eine an sie gebundene typische Roterdeentwicklung auf. Ein Verwitterungsprofil von Bo Ploi im Hügelgelände Westsiams liegt uns zur Untersuchung vor. Jedoch handelt es sich hier im anstehenden Gestein nicht um einen Basalt, sondern um einen Theralit¹⁾, der auch anfangs als ein Nephelinbasalt²⁾ angesehen wurde. Das dortige Hügelland ist mit Monsuntrockenwald bestanden und läßt folgende Horizonte erkennen:

10 cm braun-rötlich gefärbter mit schwarzem Humus durchsetzter Oberboden;

30 cm hochrot gefärbter, körnig-krümeliger Unterboden;

50 cm hochrot gefärbtes, krümeliges Bodenmaterial mit nach unten zu größer werdenden Gesteinsbruchstücken durch-

¹⁾ Vgl. O. Weigel und E. Krüger, Die Saphirlagerstätte von Bo Ploi in Siam. I. Teil. Marburg 1934.

²⁾ Vgl. H. Warrington Smith, Five years in Siam. London 1898.

setzt. Die Bruchstücke erscheinen äußerlich rot angefärbt, besitzen aber im Innern noch die ursprünglich schwarze Färbung;

30 cm Zersatzgrus mit nach der Tiefe zunehmenden Theralitbruchstücken.

Zuunterst anstehendes Gestein: Theralit.

Was die Entnahmestelle der Proben anbelangt, so sind sie einem Sattel zwischen zwei Höhen, die von Theralit im S und von rötlichen Sandsteinen im N aufgebaut werden, entnommen, jedoch dürfte unseren analytischen Feststellungen nach dem Sandstein keine Beteiligung bei der Bodenbildung zukommen. Das Hügelgelände ist mit Bambustrockenwald bestanden. Die jährlich fallende Regenmenge beträgt etwa 1000 mm. Die Regenzeit fällt in die Zeit von Juni bis Oktober; dann herrscht Trockenzeit mit gleichzeitig höchsten Temperaturen im April bis Mai.

Probe 12 ist dem obersten, 20 cm mächtigen Horizont entnommen, der sich aus einer 10 cm starken Humusschicht und einem 10 cm starken, rotbraun gefärbten Unterboden zusammensetzt.

Probe 13 ist 60—80 cm unter der Oberfläche entnommen, er stellt ein noch rötlicher gefärbtes Verwitterungsmaterial dar.

Probe 14 entstammt der Basis und Unterlage von Probe 13. Es ist gleichfalls ein rötlich-braunes Verwitterungsmaterial, aber durchsetzt mit eckigen Bruchstücken von angewittertem Theralit. Diese Probe wurde von uns infolge der Inhomogenität ihrer Zusammensetzung in drei besondere Teile geschieden und diese Teile besonders für sich untersucht. Anteil 14a ist die Feinerde unter 2 mm Korngröße, 14b ist der Anteil zwischen 2—6 mm Korngröße, bestehend zur Hauptsache aus einer grobkrümeligen Erde und durchmischt mit einzelnen kleinen, braun überzogenen Theralitbruchstücken, 14c wird gebildet aus eckigen Gesteinsbruchstücken von über 6 mm bis zu einigen Dezimetern Größe. Der die Steinchen umhüllende Überzug läßt sich durch Waschen mit Wasser nicht ganz entfernen, er ist z. T. fest mit der rauhen, angewitterten Gesteinsoberfläche verbunden. Einzelne Mineralanteile und die Struktur des Gesteins sind gut erkennbar, und zwar infolge ihrer verschiedenen Angreifbarkeit durch die Atmosphärien. Z. T. sind nämlich einige Minerale noch gut erhalten, wenn auch etwas korradiert, z. T. sind sie mit Eisenausscheidungen bedeckt, z. T. ragen sie aus der Gesamtmasse heraus oder haben Vertiefungen hinterlassen. Im Innern zeigt sich dagegen das Gestein noch ziemlich frisch. Durch Abschleifen der Verwitterungsrinde von den bis zu Faustgröße mächtigen Theralitstücken wurde schließlich eine Gesteinsprobe 14d erhalten, welche dem frischen Muttergestein in seiner Beschaffenheit wohl im allgemeinen entspricht. Die Bauschanalyse dieses Theralits stimmt denn

auch nicht ganz mit der von O. Weigel und E. Krüger mitgeteilten Analyse des frischen Theralits überein. Allerdings ist dazu zu bemerken, daß die genannten Autoren ihre Analyse mit einem Material durchgeführt haben, welches vorher sorgfältig von allen großen Einsprenglingen befreit worden war und welches außerdem ein Mischmaterial aus einmal acht, ein andermal drei Fundstellen darstellte, so daß eine volle Übereinstimmung mit unserer Analyse auch nicht zu erwarten ist.

Bauschanalyse der Verwitterungsprodukte.

	Gestein	14c	14b	14a	13	12
		%	%	%	%	%
SiO ₂	44,05	42,05	43,45	43,86	44,39	48,17
TiO ₂	1,70	1,73	1,68	2,00	2,10	1,70
Al ₂ O ₃	17,24	17,76	22,10	21,85	22,11	19,95
Fe ₂ O ₃	10,53	12,35	14,13	14,20	14,30	13,70
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	0,50	0,70	0,61	0,43
CaO	8,92	7,52	0,90	0,53	0,33	0,37
MgO	7,73	6,63	0,70	0,73	0,69	0,80
K ₂ O	2,49	1,64	0,75	0,58	0,59	0,72
Na ₂ O	4,32	2,15	0,48	0,39	0,38	0,43
P ₂ O ₅	Sp.	0,28	0,29	0,36	0,29	0,30
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,02	0,03
CO ₂	—	—	Sp.	0,06	0,08	0,18
org. Substanz . .	—	—	—	0,56	0,70	1,38
(N) %	—	—	—	(0,053)	(0,062)	(0,088)
Hydratwasser . .	2,39	4,45	9,22	9,77	9,47	8,58
Feuchtigkeit . .	0,73	3,50	5,77	4,81	4,37	3,87
Summe . .	100,10	100,06	99,97	100,34	100,43	100,61

Auf von Wasser und Humus befreite Substanz umgerechnet ergeben sich folgende Werte:

	Gestein	14c	14b	14a	13	12
		%	%	%	%	%
SiO ₂	44,33	43,55	46,13	46,18	46,55	50,51
TiO ₂	1,71	1,79	1,78	2,11	2,20	1,78
Al ₂ O ₃	17,35	18,39	23,46	23,01	23,19	20,92
Fe ₂ O ₃	10,60	12,79	15,00	14,95	15,00	14,37
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	0,53	0,74	0,64	0,45
CaO	8,98	7,79	0,96	0,56	0,35	0,39
MgO	7,78	6,87	0,74	0,77	0,72	0,84
K ₂ O	2,50	1,70	0,80	0,61	0,62	0,76
Na ₂ O	4,35	2,23	0,51	0,41	0,40	0,45
P ₂ O ₅	Sp.	0,29	0,31	0,32	0,30	0,31
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,02	0,03
CO ₂	—	—	Sp.	0,06	0,08	0,19
Hydratwasser . .	2,40	4,61	9,79	10,29	9,93	9,00
Summe . .	100,00	100,01	100,01	100,01	100,00	100,00

In Molekulargewichtsprozenten wiedergegeben stellen sich schließlich die obigen Befunde folgendermaßen:

	Gestein	14c %	14b %	14a %	13 %	12 %
SiO ₂	46,72	44,49	44,82	44,34	45,10	49,19
TiO ₂	1,35	1,37	1,29	1,52	1,60	1,30
Al ₂ O ₃	10,76	11,05	13,41	13,00	13,22	11,99
Fe ₂ O ₃	4,19	4,90	5,46	5,38	5,45	5,25
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	0,13	0,18	0,16	0,12
CaO	10,14	8,53	1,00	0,58	0,36	0,41
MgO	12,30	10,52	1,08	1,11	1,05	1,23
K ₂ O	1,68	1,11	0,50	0,37	0,38	0,47
Na ₂ O	4,44	2,21	0,48	0,38	0,38	0,43
P ₂ O ₅	Sp.	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,01	0,02
CO ₂	—	—	Sp.	0,08	0,10	0,25
Hydratwasser .	8,43	15,70	31,71	32,93	32,07	29,22
Summe . .	100,01	100,00	100,01	100,00	100,00	100,01

Legt man zunächst die wasser- und humusfrei berechneten Werte zugrunde, so zeigt sich, daß bei der Umwandlung des Theralits in Boden zwar eine starke hydrolytische Aufbereitung des Gesteins in Gestalt von Auflösung und Fortfuhr der Erdalkalien und Alkalien stattgefunden hat, die sich aber verhältnismäßig gering in Hinsicht auf die Vermehrung der Sesquioxyde und der Kieselsäure geltend macht. Es macht sich nämlich eine solche erst für die Kieselsäure im Fall der obersten Bodenlage bemerkbar, und die Erhöhung der Tonerde und des Eisenoxidgehaltes der Proben 14b und a bis 13 gegenüber im frischen Gestein vermag nicht den verschwundenen Erdalkalimengen das Gleichgewicht zu halten, auch selbst dann nicht, wenn man die stark vermehrte Zunahme des Hydratwassergehaltes der drei Proben, die auf eine starke Hydratation der Sesquioxyde hinweisen, in Rücksicht zieht. Ein eigentlicher Laterisierungsvorgang, der sich im reichlichen Ausmaße vollzogen hat, ist daher nicht festzustellen, wenngleich die Tendenz dafür wohl vorliegt. Die Molekulargewichtsprozentzahlen lassen dieses noch deutlicher in Erscheinung treten. Der chemische Umwandlungsvorgang des Theralits setzt schon deutlich bei Probe 14c ein, verschärft sich in 14b, ohne sich besonders bis Probe 13 in seinem Ausmaß zu verändern, und in Probe 12 machen sich schon die Einflüsse der organischen Substanz bemerkbar, indem nunmehr ein Absinken der Sesquioxyde und eine erhebliche Vermehrung der Kieselsäure eintritt. Auch die Erd- und Alkalien erfahren jetzt keine Fortfuhr mehr. Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure reichern sich nunmehr an bzw. treten auf.

Diese Verhältnisse finden auch einen Ausdruck in den durch den Salzsäureauszug ermittelten Werten der Feinerdeproben 14a, 13 und 12, denn namhafte Unterschiede in der Löslichkeit ihrer einzelnen Bestandteile sind kaum noch festzustellen, so daß der Verwitterungsverlauf sein Endstadium wohl erreicht haben dürfte.

Salzsäureauszüge der Verwitterungsprodukte.

	Ursprüngliche Befunde			Wasser- und humusfrei berechnet		
	14a %	13 %	12 %	14a %	13 %	12 %
Ges.lösl. SiO_2 . .	1,96	1,90	1,89	2,06	1,99	1,98
karb.lösl. SiO_2 . .	1,67	1,62	1,60			
HCl-lösl. SiO_2 . .	0,29	0,28	0,29			
TiO_2	0,25	0,29	0,34	0,26	0,30	0,36
Al_2O_3	5,41	5,73	4,66	5,70	6,01	4,89
Fe_2O_3	9,20	9,28	8,85	9,69	9,73	9,28
Mn_3O_4	0,72	0,58	0,43	0,76	0,61	0,45
CaO	0,53	0,33	0,37	0,56	0,35	0,39
MgO	0,46	0,43	0,50	0,48	0,45	0,52
K_2O	0,22	0,20	0,19	0,23	0,21	0,20
Na_2O	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04
P_2O_5	0,30	0,29	0,30	0,32	0,30	0,31
SO_3	Sp.	0,02	0,03	Sp.	0,02	0,03
CO_2	0,06	0,08	0,18	0,06	0,08	0,19

Alle diese Befunde sprechen gemeinsam für einen nicht allzu stark nach der Richtung einer Lateritentstehung stattgefundenen Bodenbildungsvorgang, und wenn man den Gesamtgehalt der Proben 14b und a sowie 13 und 12 an ihren einzelnen Bestandteilen in Rücksicht zieht, so ergibt sich eine Zusammensetzung, die den mittelmeerlandischen Roterden (Terra rossa) durchaus entspricht, wenngleich diese Böden deswegen und trotz ihrer Rotfärbung noch längst nicht als Roterden vom Typus der Terra rossa angesprochen werden dürfen. Es ist dieses allein schon deswegen nicht angängig, weil sie aus einem basischen Eruptivgestein als unmittelbares Verwitterungsprodukt hervorgegangen und daher als eine sog. „tropische Roterde“ zu bezeichnen sind.

Wie die von Blondel¹⁾ veröffentlichten Analysen einer typischen tropischen Roterde aus Französisch-Indochina sowie der dort auftretenden Basalte, aus denen sie hervorgehen, zeigen, hat dort im

¹⁾ Vgl. hierzu F. Blondel, Les altérations des roches en Indochine française Bull. de serv. géol. de l'Indochine, Vol. XVIII, 3. Hanoi 1929, p. 5. Y. Henry: Terres rouges et terres noires basaltiques d'Indochine, Hanoi 1931. Mine. Vol. XVIII 3. Hanoi 1929. p. 5.

Laufe des Verwitterungsvorganges eine Verringerung des Kieselsäuregehaltes und eine nicht unerhebliche Anreicherung von Aluminium und Eisen stattgefunden. Eine solche Entwicklung ist für die Roterden von Bo Ploi nach dem uns vorliegenden Material nicht festzustellen. Die aus dem weit regenreicheren Gebiet bei Tshantaburi stammende Probe 2¹⁾ läßt schon eher an solche Vorgänge denken, die auf eine sich anbahnende Laterisierung hinweisen.

Ihren hohen Hygroskopizitätswerten nach, nämlich von 18,45 für Probe 14a, 17,61 für Probe 13 und 13,98 für Probe 12, könnten sie allerdings den lateritischen Bildungen eingereiht werden, wenngleich auch für solche Böden vom Typus der Terra rossa Werte bis zu 17 bekannt geworden sind. Der Ausfall der mechanischen Zusammensetzung der Feinerden unter 2 mm steht mit diesen Werten im Einklang, insofern Probe 14a diejenige ist, die an feinsten Anteilen am meisten besitzt, dann folgt Probe 13 und schließlich Probe 12. Der sandige Charakter nimmt also mit der Lage der Schichten nach oben hin zu, so daß eine Auswaschung des feinen Materials aus den oberen Horizonten stattgefunden haben dürfte, obschon Probe 13 und 12 mit Ausnahme des Grobsandgehaltes sehr gleichartig erscheinen.

Mechanische Analyse (auf wasserfreie Substanz bezogen).

	mm	14a %	13 %	12 %
Grobsand	2,0 — 0,2	4,5	8,2	13,7
Feinsand	0,2 — 0,06	10,8	30,1	28,4
Mehlsand	0,06 — 0,02	20,1	26,5	25,9
Schluff	0,02 — 0,002	42,1	22,4	19,2
Rohton	unter 0,002	22,1	12,2	13,0
Summe		99,6	99,4	100,2

Das Ursprungsgestein der soeben erwähnten Probe 2 aus der Gegend Tshantabun aus SE-Siam ist gleichfalls ein Saphir und Spinell führendes Gestein, das dem Theralit von Bo Ploi ähneln dürfte. Aber die Bedingungen der Bodenbildung sind andere. Erstens ist die Niederschlagsmenge fast doppelt so groß (zumindest 1800 mm) als in Bo Ploi, zweitens handelt es sich um eine Abtragungsebene, die dem Saphirberg Kao Ploi When nördlich vorgelagert ist und auf der nur mit geringem oberflächlichen Abtransport von Material gerechnet werden kann. Dem dürfte auch die weiter unten mitgeteilte chemische Analyse, die mit der von Probe 12 zu vergleichen ist, entsprechen, nämlich Abnahme der Kieselsäure, Zunahme von Aluminium und Eisen.

¹⁾ Vgl. unten und S. 431.

Die Probe ist aus den obersten 35 cm des Bodenprofils, das mindestens 1,5 m tief aus homogenem Material besteht, entnommen. Sie bildet einen dunkelrot gefärbten Lehm. Es handelt sich in dem Boden um ein scheinbar sehr wertvolles Kulturland, denn er wird für Pfeffer- und Gummipflanzungen benutzt. Auf dem als Flugplatz reservierten Gebiet des Geländes zeigt sich dagegen nur eine dünne, zur heißen Trockenzeit verbrannte Grasnarbe.

Mechanische Analyse nach Atterberg-Köttgen.

Grobsand 2,0—0,2 mm	Feinsand 0,2—0,06 mm	Mehlsand 0,06—0,02 mm	Schluff 0,02—0,002 mm	Rohton unter 0,002 mm	Summe
5,6 %	24,1 %	53,7 %	17,1 %	0,2 %	100,4 %
29,7 %			17,3 %		
Die Hygroskopizität beträgt 23,38 %					

Die stark lehmig-tonige Natur der Probe wird durch den sehr hohen Hygroskopizitätswert wiedergegeben, der seinen Ausdruck z. T. in der beträchtlich hohen Anteilnahme von Mehlsand und Schluff findet, während der Rohtongehalt als solcher zurücktritt. Wie jedoch die folgende chemische Analyse, und zwar der Salzsäureauszug, anzeigt, ist es insonderheit die reichliche Anwesenheit von Sesquioxiden, welche den hohen Hygroskopizitätswert bestimmt. Eigentlicher Ton liegt überhaupt nur in ganz geringen Mengen in dieser Probe vor, wie aus der hohen Salzsäurelöslichkeit der Sesquioxide hervorgeht. Es findet der Ausfall der mechanischen Analyse durch die Befunde des HCl-Auszuges die beste Unterstützung.

Chemische Analyse der Probe 2.

	Gesamt- analyse %	HCl- Auszug %		Gesamt- analyse %	HCl- Auszug ¹⁾ %
SiO ₂	28,62	1,12 ¹⁾	Na ₂ O	0,36	0,07
TiO ₂	3,15	0,20	P ₂ O ₅	0,47	0,47
Al ₂ O ₃	26,11	17,71	SO ₃	0,06	0,06
Fe ₂ O ₃	21,00	13,77	CO ₂	0,27	0,27
Mn ₃ O ₄	2,00	1,09	org. Substanz .	1,46	—
CaO	0,16	0,16	Hydratwasser .	11,52	11,52
MgO	0,07	0,06	Feuchtigkeit .	4,80	4,80
K ₂ O	0,22	0,02	Summe . .	100,27	51,32

Es liegt also eine „tropische Roterdebildung“ vor, wie es die Daten der Bauschanalyse und auch des Salzsäureauszuges deutlich erkennen

¹⁾ Hiervon sind 0,34 % HCl-löslich und 0,78 % karbonatlöslich.

lassen. Ihre Herkunft von einem basischen Gestein ist nach den Analysenbefunden gleichermaßen nicht zweifelhaft, und zwar ist es ein Schwemmlandsroterdeboden, der seine Anreicherung an Sesquioxiden der transportierenden Tätigkeit des Wassers verdankt, so daß er fast den Eindruck einer dem Laterit sehr nahe stehenden Bildung macht. Die Feldbeobachtungen werden also hier durch den Ausfall der analytischen Ergebnisse aufs beste bestätigt.

3. Nordsiamesisches Gebirgsland und seine intramontanen Ebenen.

a) Terra rossa-Bildungen der Kalkgebirgsketten.

Im Nordsiamesischen Gebirgsland erweist sich der Permokarbonkalk wichtig für die Bodenausbildung. Er wird vom Granit, dem er sich regelmäßig in seinem Streichen anschließt, durch die ältere Tonschiefer-Sandsteinformation getrennt. Der Kalk ist mit seinen von meist jeglichem Verwitterungsboden befreiten zackigen Bergformen ein charakteristischer Landschaftsbildner. Nur in seinen tiefergelegenen Partien ist er mit Verwitterungsboden bedeckt. Diese Bildungen gleichen den basaltischen Verwitterungsböden (Theralit) sehr, es sind Roterden von z. T. krümeliger Ausbildung oder auch sehr dichter, toniger Beschaffenheit. Sind sie durchfeuchtet, so nehmen sie die Konsistenz glitschiger Tone an. Sie zeichnen sich durch Kalkarmut aus. Aber trotz ihrer äußeren Ähnlichkeit mit jenen ist ihr Kulturwert ein geringerer, was vermutlich auf den für Wasser durchlässigen unterlagernden Kalk zurückzuführen ist. Die Roterdegebiete dieser Art sind dagegen wichtige Waldgebiete. *Tectona grandis*, der Teakbaum, findet hier als kalkliebender Baum, der die Bodendecke mit seinem Wurzelwerk bis zur verwitterten Kalksteinunterlage durchdringt, einen ihm zusagenden Standort. Bilden die Kalke alte Abtragungsflächen, dann häufen sich diese Roterden oftmals in über 10 m mächtigen Lagen an. Die Kalkunterlage zeigt dann das typische Bild der Verkarstungserscheinungen, und in Orgeln und Spaltenausfüllungen tritt die Roterde auf, die zuweilen durch Bohnerzauscheidungen gekennzeichnet ist. Jedoch stellen sich im Gebirgslande Siams im Gegensatz zum Schanplateau Birmas derartige Abtragungsebenen als Reste älterer Talböden nur von räumlich geringer Ausdehnung ein.

Roterden dieser Art standen uns zur Untersuchung von der Gebirgskette östlich von Muang Pré in Nordsiam zur Verfügung. Die Proben 5 und 6 wurden vom Hang eines kleinen Nebentales des Hui Me Sai in einer Höhe von 450 m entnommen. Der Böschungswinkel

des Hangs betrug 18—20°. Die Böden dieser Ketten sind auch an den steil geböschten Hängen von hochroter Färbung, nur die obersten 25 cm haben einen bräunlichen Farbenton. Probe 5 entstammt den obersten 25 cm, Probe 6 aus 25—40 cm Tiefe. Die Vegetation wird von echtem Monsunwald mit Teakbeständen und Unterwuchs von Bambus (Mai Bong) gebildet.

Die jährliche Niederschlagsmenge des Gebietes beträgt 1000 bis 1500 mm, diese fallen zur Zeit des Sommers, d. h. von Juni bis Oktober. Der Winter erweist sich als trocken, nur die Mango-Schauer im April sorgen zu dieser Zeit für Feuchtigkeit. Der kälteste Monat ist der Januar mit ca. 19°, der wärmste der Mai mit 27°, das Temperaturjahresmittel stellt sich auf etwa 24°¹⁾.

Probe 7 ist gleichfalls einem Talhang der Kalkgebirgskette von 20° Neigung entnommen. Die Entnahmestelle liegt nur 30 m unter dem Kamm, in welchem sich die Talhänge verschneiden. Unmittelbar daneben steht Kalk und Schiefer an, die Höhe der Entnahmestelle liegt bei 420 m. Unterhalb derselben ist der Hang auf etwa 400 m Erstreckung durch einen Holzabfuhrweg angeschnitten. Dieser Aufschluß zeigt desgleichen die hochrote Farbe des Bodens, wenngleich auch in dem dunkelrot gefärbten Material gelbe, verwitterte Kalksteinbrocken erscheinen. Die obersten 8—12 cm mächtigen Anteile des Profils sind dagegen wiederum dunkelbraun gefärbt. Die Vegetation besteht gleichfalls aus gutem Teakwaldbestand mit Bambusunterwuchs.

Der die Gebirgskette bildende, anstehende Kalkstein des Handstückes 63 erweist sich als ein graublau gefärbter, nicht unerheblich mit Kieselsäure und Oxyden des Eisens und Mangans verunreinigter, schwach dolomitischer Kalk, der eigentümlicherweise in seinen Verunreinigungen gänzlich frei von Tonerde ist, trotzdem aber geringe Mengen von Alkalien führt. An seiner Oberfläche ist der Kalk mit der typischen „Roterdeverwitterungsrinde“ überzogen.

Die auf ihm zur Ablagerung gekommenen und z. T. auch aus ihm hervorgegangenen Roterden zeigen die Zusammensetzung typischer Terra rossa-Bildungen, wie es die nachstehenden Analysenbefunde dartun. Bezüglich der Vorbereitung der Proben zur Analyse ist zu bemerken, daß stets der Feinerdeanteil unter 2 mm Korngröße herangezogen wurde. Dabei zeigte sich, daß die Proben 5 und 6 vollständig durch das 2-mm-Sieb hindurchgeschlagen werden konnten. In Probe 7 waren im Anteil über 2 mm Schieferstückchen enthalten, die aber nicht gesondert zur Analyse kamen.

¹⁾ Es handelt sich hier um Schätzungswerte auf Grund von Temperaturmessungen in Tshieng Mai.

Ursprüngliche Befunde der Bauschanalyse,

	Hdst. 63 Kalkstein	Probe 6 tiefrot ge- färbte Rot- erde aus 25—40 cm Tiefe	Probe 5 braunrot ge- färbte Rot- erde aus dem obersten Hang	Probe 7 tiefrot ge- färbte Rot- erde vom großen Aufschluß
	%	%	%	%
SiO ₂	3,47	53,50	55,50	53,25
TiO ₂	—	0,62	0,61	0,82
Al ₂ O ₃	—	18,93	17,00	23,10
Fe ₂ O ₃	4,10	11,52	10,95	8,58
Mn ₃ O ₄	0,51	0,94	0,93	0,16
CaO	47,35	0,61	0,61	0,28
MgO	3,71	0,30	0,32	0,48
K ₂ O	0,13	1,91	1,75	2,20
Na ₂ O	0,13	1,65	1,63	1,26
P ₂ O ₅	Sp.	0,16	0,18	0,11
SO ₃	0,01	0,03	0,03	0,03
CO ₂	41,10	0,12	0,13	0,08
org. Substanz . . .	—	1,15	1,88	0,94
(N)	—	(0,09)	(0,12)	(0,16)
Hydratwasser . . .	—	5,99	5,73	7,09
Feuchtigkeit	0,11	3,12	3,32	2,29
Summe . .	100,62	100,55	100,57	100,67

Des besseren Vergleiches halber ist wiederum nachfolgend die Umrechnung vorstehender Befunde auf von Feuchtigkeit und organischer Substanz befreite Substanz vorgenommen worden. Man entnimmt aus beiden Wiedergaben, daß zwischen der Zusammensetzung der Proben 6 und 5 nur insofern ein Unterschied vorhanden ist, als der obere Horizont etwas reicher an organischer Substanz und desgleichen an Kieselsäure ausgestattet, dafür aber ärmer an Tonerde und Eisenoxyd ist. Da die Verschiebung letzterer Bestandteile relativer Art ist, so dürfte es sich in bekannter Weise in 6 um einen Illuvialhorizont von Probe 5 handeln, der durch Anreicherung unter Einfluß der organischen Substanz hervorgegangen ist. Daß mit einer völligen Gleichartigkeit der Roterde des vorliegenden Gebietes nicht zu rechnen ist, zeigt die Zusammensetzung der Probe 7 gegenüber Probe 6. Hier erscheint der Tonerdegehalt besonders erhöht, der Gehalt an Eisenoxyd erniedrigt, obschon auch in den übrigen Anteilen noch kleine Unterschiede vorhanden sind. Vermutlich ist diese Verschiedenheit z. T. mit der Anteilnahme von Schiefergesteinsmaterial am Aufbau des ersteren Bodens in Verbindung zu bringen, d. h. sie ist durch Verunreinigung der reinen Roterde mit solchem Material verursacht.

Wasser- und humusfrei berechnete Bauschanalysen

	Hdst. 63		Probe 6	5	7
	%		%	%	%
CaCO ₃	84,55	SiO ₂	55,57	58,19	54,65
MgCO ₃	7,45	TiO ₂	0,65	0,64	0,84
SiO ₂	3,47	Al ₂ O ₃	19,66	17,83	23,71
Al ₂ O ₃	—	Fe ₂ O ₃	11,96	11,48	8,81
Fe ₂ O ₃	4,10	Mn ₃ O ₄	0,98	0,97	0,16
Mn ₃ O ₄	0,51	CaO	0,63	0,64	0,29
CaO	—	MgO	0,31	0,34	0,50
MgO	0,16	K ₂ O	2,00	1,83	2,26
K ₂ O	0,13	Na ₂ O	1,71	1,71	1,28
Na ₂ O	0,13	P ₂ O ₅	0,17	0,19	0,11
P ₂ O ₅	Sp.	SO ₃	0,03	0,03	0,03
SO ₃	0,01	CO ₂	0,12	0,13	0,08
Hydratwasser . .	0,11	Hydratwasser . .	6,22	6,01	7,28
Summe . .	100,62		100,01	99,99	100,00

Der Salzsäureauszug stellte sich folgendermaßen. Er läßt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Terra rossa-Analysen die die Kalkroterden kennzeichnende leichte Löslichkeit des Eisens erkennen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der übrigen Bestandteile, nur vielleicht mit Ausnahme der relativ niedrigen Tonerdewerte, befinden sich in guter Übereinstimmung mit den diesbezüglichen analytischen Ermittlungen der Roterdezusammensetzung der Mittelmeergebiete.

Salzsäureauszüge (bezogen auf ursprünglich angewandte Substanz).

	Hdst. 63	Probe 6	5	7
	%	%	%	%
karbonatlösl. SiO ₂ .	—	0,10	0,12	0,11
HCl-lösl. SiO ₂ . . .	—	1,09	1,07	1,41
Ges.-lösl. SiO ₂ . . .	0,05	1,19	1,19	1,52
Al ₂ O ₃	—	3,26	3,19	3,21
Fe ₂ O ₃	4,10	10,42	10,36	7,51
Mn ₃ O ₄	0,50	0,52	0,53	0,10
CaO	47,32	0,41	0,49	0,13
MgO	3,51	0,14	0,19	0,15
K ₂ O	0,03	0,16	0,17	0,12
Na ₂ O	0,03	0,13	0,11	0,12
P ₂ O ₅	Sp.	0,16	0,18	0,11
SO ₃	0,01	0,03	0,03	0,03

Die des weiteren ermittelten Hygroskopizitätswerte der drei Roterden von 12,73 für Probe 6, 11,26 für 5 und 10,45 für 7 ent-

sprechen den Befunden der chemischen Analyse, insofern als Probe 6 seine Deutung als Illuvialhorizont gefunden hat und 5 trotz des höheren Gehaltes an organischer Substanz dennoch niedrigeren Hygroskopizitätswert aufweist. Es scheint, als wenn der Hygroskopizitätswert insbesondere durch die Höhe der Eisenoxymengen bestimmt wird, denn mit den Befunden der mechanischen Analyse ist er nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen, was aber früheren Feststellungen von unserer Seite durchaus entspricht¹⁾.

Mechanische Analysen der Roterden (bezogen auf wasserfreie Substanz)

	mm	6 %	5 %	7 %
Grobsand	2,0 — 0,2	9,3	9,5	7,0
Feinsand	0,2 — 0,06	13,8	9,3	11,3
Mehlsand	0,06 — 0,02	13,9	12,3	12,3
Schluff	0,02 — 0,002	46,2	47,3	54,5
Rohton	unter 0,002	17,4	21,5	14,6
	Summe	100,6	99,9	99,7

b) Bodenbildungen in den intramontanen Becken Nordsiams.

In den zwischen Gebirgsketten eingeschalteten intramontanen Becken herrschen ortsfremde Aufschüttungsböden, und zwar randliche Schuttkegel und die den Hauptteil der Ebenen einnehmenden feinkörnigen Flußaufschüttungsböden der Reistfeldebene vor. Nur räumlich begrenzt treten in der Nähe der Gebirgsanstiege Abtragungsebenen auf. Monsuntrockenwald ist die vorherrschende Vegetationsformation, die Niederschlagsmengen betragen zwischen 1200 und 1500 mm.

Vor dem Rand des Gebirges östlich von Muang Pré lagern die Schuttkegel des Hui Me Sai, sie werden von groben Kalkschottern und daneben auch Quarzitschottern aufgebaut. Die Oberfläche des Schuttgeländes trägt schütterten Trockenwald mit vielen Dornbüschen, und Krustenbildungen bedecken dieselbe, wie solche in den Handstücken 65 und 66 vorliegen.

In der Vorhügelzone des Gebirgsanstiegs zur Kalkkette treten im gleichen Gebiet Verkrustungen der Schotter mit Eisen auf. Zuerst lagern eisenschüssige, gelb gefärbte Schotter, die mit einer 35—45 cm mächtigen, harten Eisenkruste überdeckt sind. Probe 8, am Wasserries längs des Weges Muang Pré-Nam Kami, dicht hinter Hui Lamei entnommen, gibt diese Bildungen wieder, und zwar die

¹⁾ Vgl. u. a. E. Blanck und F. Alten, Landw. Vers. Stat. 103, 66 u. 72, 1924; ferner F. Giesecke, Chemie der Erde 3, 98, 1927.

hellgelb gefärbte, tonig-lehmige Feinerde der Schotter unter 2 mm, die durch Aussiebung des Materials erhalten wurde, ferner die Eisenkruste, wogegen die Schotter selbst, da sie sich als aus zur Hauptsache aus eckigen Quarz- und Feldspatbruchstücken bestehend erwiesen, nicht untersucht zu werden brauchten. Die Vegetation der Vorhügelzone stellt einen ärmlichen Trockenwald von *Scorea obtusa* und *Pentacme Siamensis* dar. Die wirtschaftliche Nutzung dieses Gebietes beschränkt sich, ganz im Gegensatz zur Ebene von Pré, wo auf den Tonböden der Ebene Bewässerungsreisfelder liegen, auf einige wenige verstreute und wandernde Bergreisfelder.

Eine weitere Probe der Eisenkrusten von der Oberfläche des Hügellandes, und zwar östlich von Ban Mon, westlich von Ban Analai, liegt im Handstück 73 vor.

Was nun die Natur der Krustenbildungen der Vorhügelzone und des Hügellandes anbetrifft, so zeigt sich dieselbe, abgesehen davon, daß die ersteren Kalkkrusten, die letzteren Eisenkrusten sind, recht verschieden.

	Kalkkrusten Hdst. 65 Hdst. 66		Eisenkrusten			
			Kruste	Probe 8 Feinerde Ges.- Analyse	Feinerde HCl- Auszug	Hdst. 73
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	8,71	32,69	63,31	76,26	1,39	52,14
TiO ₂	0,14	0,35	0,78	1,01	—	0,66
Al ₂ O ₃	0,71	4,30	5,42	7,91	1,38	9,82
Fe ₂ O ₃	1,08	1,83	20,55	7,53	5,88	28,05
Mn ₂ O ₄	0,24	0,10	2,64	0,57	0,24	0,40
CaO	48,47	31,80	0,31	0,32	0,10	0,45
MgO	0,51	0,59	0,07	0,24	0,10	0,15
K ₂ O	0,35	0,80	0,39	0,50	0,05	0,80
Na ₂ O	0,21	0,32	0,27	0,37	0,07	0,32
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	0,07	0,07	Sp.
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	0,02	0,02	Sp.
CO ₂	38,48	24,80	0,44	0,11	0,11	0,34
Hydratwasser . .	0,30	1,51	4,63	3,89	3,89	5,58
Feuchtigkeit . . .	0,45	0,54	1,70	1,24	1,24	1,90
organ. Substanz .	—	—	—	0,23	—	—
Summe . .	99,65	99,63	100,51	100,27	—	100,61

Der Karbonatgehalt des Handstückes 65 beläuft sich auf 85,55 % CaCO₃ und 0,77 % MgCO₃, im Handstück 66 sind dagegen nur 56,56 % CaCO₃ enthalten. Um lateritische Gebilde handelt es sich in den Eisenkrusten aber nicht. Das Eisen ist vermutlich durch die Gegen-

wart des Kalkes im Untergrund in seiner Wanderungsfähigkeit behindert worden und hat sich konkretionär, z. T. unter Ausbildung oolithähnlicher Formen, ausgeschieden. Auch der feinerdige Anteil der Schottermassen der Probe 8 führt reichliche und in Salzsäure beträchtlich lösliche Eisenmengen. Dieses Eisen dürfte für die Konzentrationsvorgänge mit in Frage kommen. Die von der Feinerde der Probe 8 durchgeführte mechanische Analyse läßt gleichermaßen, ebenso wie es der Augenschein lehrt, auf einen stark tonigen Lehm schließen. Dasselbe gilt in Hinsicht auf den Hygroskopizitätswert von 7,32.

Grobsand 2,0—0,2 mm %	Feinsand 0,2—0,06 mm %	Mehlsand 0,06—0,02 mm %	Schluff 0,02—0,002 mm %	Rohton unter 0,002 mm %	Summe %
5,9	11,4	18,1	46,7	18,5	100,6

In den Ebenen mit akkumulierten Verwitterungsmassen stellen sich durch Aufschüttung hervorgegangene Bodenbildungen sehr wechselnd abgelagerten Materials wie Flußschotter, Kies, Grand, Sand und toniger Sand ein. Alljährlich werden diese Bildungen in der Regenzeit in ihrem ganzen Ausmaß von steigendem Grundwasser durchtränkt, das in der Trockenzeit langsam von oben nach unten fortschreitend absinkt. Auslaugung und Abscheidung leichtlöslicher Bodenbestandteile müssen sich dementsprechend im Bodenprofil bemerkbar machen, und in der Tat zeugen Flecken und Horizonte von ockergelber Färbung sowie die Anwesenheit von Eisenkrusten von der Tätigkeit wandernder Lösungen.

Ein diese Verhältnisse wiedergebendes Profil eines Bacheinschnittes in den Aufschüttungen des Beckens von Chieng Kam bei Salar Nam Dao in Nordostsiam lag uns zur Untersuchung vor. Der Bach ist hier in eine Fläche eingeschnitten, die als Terrasse etwa 3 m über dem Niveau der Hauptreisfeldebene liegt und mit schütterem Trockenwald bestanden ist. Die Schotter, in welche die Feinmaterialien allmählich übergehen, sind deutlich durch Eisenausscheidungen verfestigt und zeigen eine für alle diese Bildungen typische „Wabenstruktur“

Die Bodenprobe 10 ist aus der obersten Bodenlage in einer Tiefe von 35 cm entnommen, sie stellt in ihrem Anteil unter 2 mm einen hellgraubraun gefärbten Lehm dar, in demselben befinden sich konkretionäre Gebilde verbackener Krustenstücke und Mineralbruchstücke von Eruptivgesteinsmaterial. Handstück 96 und 97 sind der verfestigten Schottermasse entnommen, ersteres Handstück erweist

sich als eine mit erdigem Material verbackene Krustenmasse, während letzteres von festerer, sonst aber ähnlicher Beschaffenheit ist.

Handstück 106 entstammt dem nicht weit davon entfernten Gebiet anstehender Tonschiefer von roter Farbe nordwestlich von Muang Töng, die tief verwittert sind. Es ist eine gelbbraun und rotbraun gefärbte, mit dunkelschwarzroten Adern durchzogene Masse. Die dunklen Adern verbinden die einzelnen Anteile der Masse miteinander, das Handstück ist der Oberfläche einer dem Gebirgsrand vorgelagerten etwa 15 m über der Reisfeldebene liegenden, alten Fels-terrasse entnommen. Credner nimmt an, daß es sich um ein Produkt akkumulativer Verwitterung auf dieser Terrasse handelt und daß das Ausgangsmaterial der gleiche Tonschiefer bildet, der in nur geringer Entfernung den Gebirgsanstieg aufbaut. Dort lassen frische Aufschlüsse an steilen Hängen erkennen, daß das tiefgründig verwitterte Gestein unmittelbar in gelbbraun gefärbten Lehm übergeht. Es bestärkt ihn die Beobachtung in seiner Auffassung, daß bei den hier herrschenden klimatischen Verhältnissen, lateritische Verwitterung, als deren Produkt sich Handstück 106 auf Grund der Analyse tatsächlich darstellt, sich auf Gebiete bestimmten morphologischen Charakters, nämlich auf Abtragungsebenen mit akkumulativer Verwitterung ohne namhaften oberflächlichen Materialabtransport beschränkt.



Abb. 1. Profil durch Bachbett in der Reisfeldebene von Chieng Kam, NE-Siam.

1. Heller, gelblicher grauer, sandiger Lehm 1—1,5 m.
 2. Eischüssige, verfestigte Schotter, ca. 2 m.
- (In der Regenzeit überflutet der Bach die Ebene.)

Handstück 129 schließt sich dem Handstück 106 unmittelbar an, insofern als es sich um eine Lateritkruste handelt, die zwar dem Sandsteinhügelland nördlich von Chieng Dao in Nord-West-Siam entstammt, das aber dem gleichen Klimagebiet zugehört. Sie ist in einem Sandsteinhügelland ganz flachen Reliefs, d. h. wiederum in einem Gebiet mit vorwiegend akkumulativer Verwitterung zur Ausbildung gekommen, während unmittelbar daneben in den aus gleichem Gesteinsmaterial aufgebauten Bergzügen solche Krustenbildungen fehlen. Es tritt demnach hier die gleiche Erscheinung wie im Falle des Tonschiefergebietes, aus dem das Handstück 106 entnommen wurde, auf. Leider fehlen in beiden Fällen die Ursprungsgesteine.

Die Bauschanalysen der fünf Proben ergaben nachstehendes Resultat:

	Probe 10	Hdst. 96	Hdst. 97	Hdst. 106	Hdst. 129
	%	%	%	%	%
SiO ₂	66,98	45,52	52,28	13,02	61,58
TiO ₂	1,00	0,90	0,85	1,10	0,25
Al ₂ O ₃	15,87	13,23	12,62	12,04	5,80
Fe ₂ O ₃	5,30	29,35	24,25	60,00	26,38
Mn ₃ O ₄	Sp.	0,35	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	Sp.	0,92	0,80	Sp.	0,32
MgO	0,84	0,87	0,80	0,44	0,48
K ₂ O	0,83	0,86	0,91	1,14	0,41
Na ₂ O	0,56	0,21	0,24	0,22	0,18
P ₂ O ₅	0,15	—	—	0,43	—
CO ₂	0,06	0,30	0,30	0,20	0,20
organ. Substanz . . .	1,08	—	—	—	—
(N)	(0,04)	—	—	—	—
Hydratwasser	5,85	6,17	5,35	11,01	4,11
Feuchtigkeit	1,02	1,82	1,56	0,86	0,77
Summe . .	99,54	100,50	99,96	100,46	100,48

Die Handstücke 96 und 97 erweisen sich auf Grund der Analyse sehr wahrscheinlicherweise als zur Hauptsache durch das aus Probe 10 entstammende Eisen verkittete Massen, denn Probe 10 enthält nur noch wenig Eisen, und der gering vorhanden gewesene Kalk ist desgleichen fortgeführt worden. Er trägt in den Handstücken 96 und 97 zur Verfestigung derselben mit bei, auch gilt solches z. T. für den vorhandenen Gehalt an Mangan. Alle übrigen Bestandteile sind bei diesem Vorgang kaum in Mitleidenschaft gezogen worden, höchstens das leichtlösliche Natron ausgewaschen, und Kieselsäure und Tonerde haben eine relative Verminderung in den Verwitterungsprodukten erfahren.

Der chemischen Analyse nach handelt es sich in Handstück 106 um eine lateritische Bildung, wogegen nur der Gehalt an Kali sprechen könnte. Der äußeren Beschaffenheit nach zu urteilen, ist das Material aber sehr wohl als eine lateritische Substanz anzusprechen.

Einen derartig tiefgreifenden Laterisierungsvorgang hat das Handstück 129 aber nicht durchgemacht, wenngleich auch eine recht erhebliche Vermehrung des Eisengehaltes stattgefunden hat, denn der Gehalt an SiO₂ ist noch beträchtlich und derjenige an Al₂O₃ viel zu gering für eine ausgesprochen lateritische Substanz. Da es sich aber um ein Krustengebilde eines ausgesprochenen Sandsteingebietes handelt, so erscheint der hohe Kieselsäuregehalt und der niedrige Tonerdegehalt durchaus erklärlich, insofern der Sandstein viel von ersterem, wenig von letzterem führt und nur die im Sandstein enthaltenen Eisenverbindungen besonders löslich und wanderungsfähig

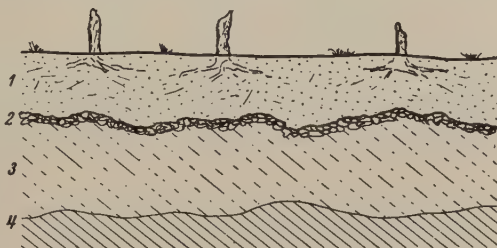
sich erweisen. Ein eigentlicher Laterisierungs Vorgang liegt hier also nicht vor, sondern eine sekundäre diagenetische Verkittung von Sandsteinmaterialien durch ausgeschiedene Eisenoxyde.

4. Das Normalprofil des Koratplateaus (Ostsiam) und einige besondere Bildungen dieses Gebietes.

Das Koratplateau Ostsiams wird von flachlagernden rötlichen Sandsteinen und roten Tonschiefern nachtriassischen Alters aufgebaut. Bahneinschnitte der neu angelegten Bahnlinie Korat-Konken haben Einblick in die Bodenentwicklung des Gebietes erlaubt und führten zur Kenntnis nachstehenden Bodenprofils:

Abb. 2.

1. 2—2½ m gelblicher bis rötlicher Sand (oberer Sand) mit braunen von Eisen inkrustierten Röhrengängen in den unteren Teilen.
2. Etwa 15-30 cm starke, harte Vereisungskruste mit „Wabenstruktur“ und erbsengroßen Eisenkonkretionen.
3. 0,50—2,0 m mächtiger, im Anschnitt der Eisenbahn grau erscheinender, weiter im Innern aber braunroter, weitgehend verwitterter Sandstein, der noch die ursprüngliche Schichtung (wie in 4) erkennen läßt und von braunroten Röhrengängen durchsetzt ist.
4. Verwitterter, wenig fester Sandstein von hellroter Farbe wie sie der gesamten Red-Bed-Formation des Koratplateaus eigentümlich ist. Fallen der Schichten bis zu 10° nach verschiedenen Richtungen, also ganz flacher Faltenwurf.



Da die Landflächen während des ganzen Jahres über den Grundwasserspiegel liegen, so ist bei den reichen Niederschlägen des Gebietes von 1200—1800 mm zur Regenzeit mit einer abwärts gerichteten Wasserbewegung und zugleich bei der infolge der herrschenden hohen Temperatur bedingten starken chemischen Verwitterung mit einer Auswaschung der obersten Bodenhorizonte zu rechnen, welcher Vorgang zu einer Anhäufung und Ausscheidung des gelösten Materials in tieferen Horizonten führt. Auffallend erweist sich dagegen, daß es bei der starken Insolation des Gebietes zur Trockenzeit nicht auch zu einer oberflächlichen Krustenbildung kommt. Nur in den tieferen Talungen des Plateaus trifft man Ausblühungen von Salzen und Salzkrusten an.

Die zur Untersuchung vorliegenden Proben entsprechen obigem Normalprofil. Sie bestehen aus den Handstücken 312, 313 und 315,

die aus einem Profil im Bahneinschnitt 5 km südlich Hui Shinu entnommen sind. Handstück 312 ist ein lichtrosa gefärbter Sandstein mit gelber Eisenanwitterung und stellt, messerscharf gegen die darunter liegende Eisenbank absetzend, den untersten Teil von 1 des Normalprofils dar, aufwärts in immer lockere Sande übergehend. Handstück 313 entstammt der Eisenzone 2 des Normalprofils. Es besteht aus bröckeligem, verbackenem Material von hellrötlich-violetter Färbung mit roten und gelben Eisenanhäufungen. Handstück 315 ist aus den obersten unmittelbar unter der Eisenzone liegenden Teilen von 3 des Normalprofils entnommen und stellt eine feste, dunkelrot gefärbte Eisenschwarte dar, die im Profil noch die Lagerungsverhältnisse des Sandsteins erkennen läßt und augenscheinlich aus dem Sandstein durch Durchträngung und Abscheidung von Eisen hervorgegangen ist. Weiter liegt eine Probe 30 vor, an anderer Stelle, und zwar 800 m südlich Nau Ma Kün, 20 km nördlich der soeben beschriebenen Proben, entnommen, aber auch der Eisenzone 2 des Normalprofils zugehörend. An der Entnahmestelle dieser Probe ist die Eisenzone 1 m mächtig. Sie scheint um so mächtiger zu werden je toniger der Sandstein ist. Treten Tone in der Rotsandsteinformation, die ja aus einem Wechsel von Sandsteinen und Tonschiefern besteht, auf, so liegt unter der Eisenbank eine Fleckenzone von bis zu 4 m Mächtigkeit. Die Probe 30 ließ sich in zwei gut unterschiedene Anteile zerlegen. Während ihr Anteil über 2 mm aus festen Eisengeoden vererzten Sandsteins von roter, nach innen gelblicher Färbung besteht, die bis zu Walnußgröße entwickelt sind, erweist sich der Anteil unter 2 mm als eine stark lehmige Feinerde von violett-rötlich-grauer Farbe.

Handstück 307, das hier mitverarbeitet ist, ist nicht aus dem Profilverband entnommen. Es ist vielmehr eine Probe der über das ganze Koratplateau, aber auch auf den Abtragungsflächen Westsiams und des Nordens, über die Oberfläche verstreut auftretenden Bruchstücke lateritischer Krustenbildungen, die offenbar aus der Zerstörung einstiger innerhalb des Bodenprofils entwickelter Eisenkrusten hervorgegangen sind und eine außerordentlich große Widerstandsfähigkeit gegen Verwitterung aufweisen.

Aus dem Bodenprofil fehlen leider die für seine Auffassung wichtigen oberen Sande, von denen das Handstück 312 ja nur die untersten, offenbar schon verfestigten Schichten repräsentiert, und der unverwitterte Sandstein 4 des Normalprofils, der als Handstück 316 entnommen, aber scheinbar verloren gegangen ist. Wir beschränken uns daher auf eine Wiedergabe der analytischen Befunde ohne eine endgültige Stellung zu ihrer Bildungsweise und insbesondere zum Wandungsverlauf der Eisenlösungen zu nehmen.

	Hdst. 312 Sandstein über der Eisen- bank %	Hdst. 313 aus der Eisen- zone %	Probe 30 aus der Eisenzone		Hdst. 315 unter der Eisen- zone %	Hdst. 307 Eisen- kruste %
			unter 2 mm	über 2 mm		
			%	%		
SiO ₂	89,06	63,70	79,00	47,02	63,04	25,84
TiO ₂	0,25	0,30	0,26	0,30	0,25	0,58
Al ₂ O ₃	4,30	8,82	8,92	7,35	6,60	12,29
Fe ₂ O ₃	1,92	18,72	4,10	35,60	23,50	50,55
Mn ₃ O ₄	—	—	—	0,80	Sp.	—
CaO	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,70	—
MgO	0,13	0,27	0,19	0,90	0,30	0,80
K ₂ O	0,18	0,40	0,20	0,44	0,45	0,65
Na ₂ O	0,05	0,10	0,06	0,13	0,07	0,13
CO ₂	Sp.	Sp.	Sp.	0,18	0,07	0,10
Hydratwasser	3,22	5,97	6,83	6,85	3,42	8,62
Feuchtigkeit	0,56	2,00	0,68	1,05	1,28	1,09
Summe .	99,67	100,28	100,24	100,62	99,68	100,65

Nach den analytischen Befunden zu urteilen, dürfte nicht nur eine Wanderung des Eisens in Gestalt von Lösungen für die Bildung der Verhärtungszonen in Frage kommen, sondern auch eine Wanderung der Tonerde in Gestalt einer Auswaschung tonhaltiger Anteile des Sandes, die wiederum ihrerseits ein für die Vererzung sehr geeignetes Substrat abgeben mußten. Die Anteile unter 2 mm Korngröße der Probe 30 könnten gewissermaßen als das Anfangsstadium eines solchen Vorganges gelten, denn hier ist nur eine starke Vermehrung des Tonerdegehaltes festzustellen ohne eine wesentliche Änderung des „ursprünglichen“ Eisengehaltes im Sandstein, falls dieser Sand oder Sandstein nicht auch schon eine Auswaschung erlitten hat, was aber nach dem vorliegenden Probematerial nicht zu entscheiden ist. Die reichlichen Niederschläge des Gebietes würden gegen eine derartige Verschwemmung bzw. Umlagerung der feinsten Anteile des Sandes und mürben Sandsteins nicht sprechen, sondern dieselbe sehr begünstigen. Die nur geringe Veränderung des Gehaltes aller Proben an Alkalien und Erdalkalien deutet darauf hin, daß es sich wohl nur um Konzentrationserscheinungen handelt, an welchen nur Eisenlösungen und Feinerdeteilchen beteiligt sind. Wenn demgegenüber die Eisenkrusten, und zwar insbesondere die des Handstückes 307, ihrer chemischen Zusammensetzung nach den Eindruck lateritischer Verwitterungsprodukte hervorrufen, so haben sie doch augenscheinlich hiermit nichts zu tun, denn nach den vorliegenden Lagerungsverhältnissen an Ort und Stelle sowie nach dem Ausfall der

chemischen Untersuchung sind sie kaum als unmittelbare Verwitterungsprodukte anstehender Gesteinsschichten aufzufassen, sondern lediglich als eine Folge diagenetischer Vorgänge innerhalb des lockeren und der Wasserzufuhr leicht ausgesetzten Sandgesteines anzusprechen.

Vom Koratplateau liegen außerdem noch einige Proben vor, so u. a. eine Roterde von Ban Simma, die dartun, daß dort auch Böden bindigerer Art, als es die Deckensande sind, auftreten. Die Roterde Probe 31 enthält in 80 cm Tiefe Bruchstücke des wohl in größerer Tiefe anstehenden massigen Kalkes. Der anstehende Kalkstein ist nicht aufgeschlossen.

Südöstlich der Stadt Korat sind Kalkvorkommnisse im Ufergebiet des dort gelegenen großen Überschwemmungssees in einer Tiefe von 50 cm aus den dort anstehenden, 50 cm mächtigen Schichten eines „porösen konkretionären Kalkes“ vorhanden, denen die Handstücke 317 und 319 entnommen sind. Dieser Kalk wird dortselbst gebrannt und als Zusatz zum Betel gekaut, er wird daher auch Betelkalk genannt. Solche Kalkvorkommen stellen eine regionale Erscheinung dar. Es handelt sich in Handstück 317 um eine Kalkbrekzie, deren einzelne Kalkbruchstücke aus einem dichten, schwarzen Kalk bestehen, der braun und weiß umrandert, d. h. stark angegriffen ist. Handstück 319 läßt sich dagegen als eine Auswitterungsform des schwarzen Kalkes mit weißem Überzug erkennen, die äußerlich Konkretionen nicht unähnlich sieht. Wegen ihrer eigenartigen Formen werden diese Kalkbildungen Ki Nok Halien, d. h. „Exkremente des heiligen Vogels Garuda“ genannt und von der Lao-Bevölkerung als Heilmittel verwandt.

Probe 32 ist schließlich ein Boden des Regenwaldgebietes, das den Südfall des Koratplateaus begleitet. Die Probe wurde von einer Stelle entnommen, wo die Elefanten diesen Boden fressen. Es ist ein dunkelbraun gefärbter, krümeliger, humoser Lehm mit etwas grobsandigen Anteilen.

Nach Umrechnung der Befunde für Probe 31 auf wasser- und karbonatfreie Substanz zeigt sich dieser Boden als eine Roterde von der Art weniger typisch ausgebildeter Terra rossa-Vorkommen des Mittelmeergebietes. Die Betelkalle 317 und 319 erweisen sich als stark mit Quarz und geringfügig oder wenig mit silikatischem Material verunreinigte kohlensäure Kalke mit einem Gehalt von 69,32 bzw. 66,45 % CaCO_3 , wenn man alle Kohlensäure als mit dem CaO in Bindung stehend annimmt. Sie zeichnen sich durch einen reichen Gehalt an Mangan und z. T. auch an Eisen aus. Der Urwaldboden Nr. 32 ähnelt in seiner Gesamtzusammensetzung sehr der Roterde, von der er sich zur Hauptsache durch seinen Gehalt an organischer Substanz,

	Nr. 31 Roterde		Hdst. 317	Hdst. 319	Nr. 32 Urwald- boden
	ursprüngl. Befund	wasser- u. karbonat- frei be- rechnet			
	%	%			
SiO ₂	56,35	68,08	19,19	27,30	65,41
TiO ₂	0,38	0,46	Sp.	—	0,52
Al ₂ O ₃	11,67	14,10	1,10	0,33	13,68
Fe ₂ O ₃	5,87	7,09	3,90	0,90	6,80
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	1,30	2,57	Sp.
CaO	8,55	0,24	40,66	37,65	2,65
MgO	1,68	2,03	0,9°	0,38	1,61
K ₂ O	1,39	1,68	0,25	0,23	0,82
Na ₂ O	0,78	0,94	0,14	0,32	2,14
CO ₂	6,56	—	30,50	29,24	0,28
P ₂ O ₅	—	—	—	Sp.	—
organ. Substanz	—	—	—	—	0,68
(N)	—	—	—	—	(0,068)
Hydratwasser .	4,45	5,37	1,81	0,33	4,18
Feuchtigkeit . .	2,89	—	0,58	0,52	1,85
Summe .	100,57	99,99	100,41	99,77	100,62

Kalk und Natron unterscheidet, durch welchen Hinweis aber nicht der Eindruck erweckt werden soll, daß dieser Boden in genetischer Beziehung zur obigen Roterde steht.

5. Krustenbildungen innerhalb der Aufschüttungs- ebenen Mittelsiams.

Probe 35 stellt ein in der Reisfeldebene von Nakon Chaisri aus 80—100 cm Tiefe entnommenes Lateritgebilde vor, dessen Zusammensetzung nachstehend mitgeteilte Analyse wiedergibt:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	CaO	MgO
27,20 %	0,32 %	15,93 %	42,05 %	Sp.	0,40 %	0,65 %
K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	Hydr. H ₂ O	Feucht.	Summe	
0,75 %	0,20 %	0,32 %	8,53 %	3,60 %	99,95 %	

Der Laterit Nr. 35 ist zwar seiner chemischen Zusammensetzung nach noch kein ausgesprochen typischer Vertreter dieses Bodentyps, aber immerhin schon ein solcher im fortgeschrittenen Stadium, wie es desgleichen auch die äußerliche Beschaffenheit desselben deutlich erkennen läßt.

F. Blondel¹⁾ teilt eine Teilanalyse solchen Laterits aus Französisch Indochina mit den Werten von 40 % freier und 8,5 % gebundener

¹⁾ F. Blondel l. c. S. 6.

SiO_2 , 11,2% Al_2O_3 , 33,0% Fe_2O_3 , 1,2% CaO und 0,5% MgO mit, die hier zum Vergleich angeführt sein möge. Die Bildungen, die hier in Indochina von den Franzosen nach einem Lokalnamen in Cochinchina als „Bienhoa“ bezeichnet werden, entsprechen ganz dem Gebilde der Probe 35 sowie den in 30–40 cm Tiefe unter den Proben 33 und 34 auftretenden Krusten, wie auch denen des Normalprofils vom Koratplateau. Sie entsprechen, wie Blondel annimmt, auch der „cuirasse lateritique“, die M. Lacroix von Guinea beschrieben hat. C. S. Fox¹⁾ nennt diese Bildungen secondary oder detrital Laterite, und I. B. Scrivenor²⁾ als ein hervorragender Kenner der Verwitterungs- und Bodenverhältnisse der Malayenstaaten schließt sich im wesentlichen dieser Bezeichnung an. Das Material, das schon früh, und zwar offenbar unter vorderindischem Einfluß von den hinterindischen Völkern zu Bauzwecken, vor allem für die Errichtung ihrer Tempelbauten verwendet wurde, ist auch heute noch als Straßen- und Brückenbaumaterial von großer Bedeutung und wird von Forstleuten und Bauingenieuren in Vorderindien, Burma und Siam einfach als Laterit, in Französisch-Indochina als Bienhoa bezeichnet, ohne daß es sich dabei um einen echten Laterit im Sinne der Petrographie und Bodenlehre zu handeln brauchte.

Auch in der Ebene von Prachantakan vor der Stufe des Koratplateaus treten in einer Tiefe von etwa 40 cm Eisenkrusten von 30 bis 40 cm Mächtigkeit unter Bodenbildungen wechselnder Beschaffenheit, zumeist aber feinen Sanden, auf. Der Sand ist auch hier vielfach von braunen Eisenröhrchen durchzogen. 2 km südlich von der Entnahmestelle der Bodenprobe 33 wurde gleichfalls unter dem gleichen Sand, der auch die Eisenkonkretionen enthielt, Probe 34 entnommen. Während ersterer einen leichten, kaum gelbrötlich angefärbten, sehr feinen Sand, der beim Durchkneten mit Wasser den Eindruck eines lehmigen Sandes hervorruft, darstellt, gibt sich letztere Probe als ein lichtrosa gefärbter, sehr feiner, toniger Lehm zu erkennen. Er ist mit roten und braunen Flecken ausgestattet. Das zu diesen Bodenproben als zugehörige Eisenkrustenbildung aufgeführte Handstück 328 fehlt.

Der mechanischen Analyse nach ist der Boden 33 ein Sandboden, Boden 34 ein Tonboden, was jedoch nach seiner sonstigen Beschaffenheit zu urteilen, im gewöhnlichen Sinne nicht zutreffen dürfte.

Der Boden 34 machte denn auch bei seiner mechanischen Aufteilung recht große Schwierigkeiten, indem es unter den üblichen

¹⁾ C. S. Fox, The Bauxite and aluminous laterite occurrences of India. Mem. Geol. Surv. India, Vol. XLIX, Teil I.

²⁾ I. B. Scrivenor, The Geology of Malacca, with a Geological Map. and Special Reference to Laterite. Mal. Branch Royal Asiatic Society, Vol. V, Teil II, 1927, p. 283.

Arbeitsbedingungen nicht gelingen wollte, die allerfeinsten Anteile zu entfernen. Erst durch Zuhilfenahme von einer 2%igen Ammoniaklösung war es möglich, die feinsten Teile zu dispergieren, die in wässriger Aufschwemmung eine flockige, sich in den unteren Teilen der Zylinder schwebend erhaltende und sich fast absetzende Masse bildete. Dieser „Rohtongehalt“ wurde infolgedessen auch einer chemischen Untersuchung unterzogen mit dem Ergebnis, daß er sich aus 46,08% SiO_2 , 1,20% TiO_2 , 34,87% Al_2O_3 , 3,85% Fe_2O_3 , 0,60% MgO und 12,75% H_2O zusammensetzt, d. h. sehr nahe der Zusammensetzung eines Tons kommt, dem außerdem etwas Titansäure und unzersetztes Silikat beigemischt ist. Der Theorie nach müßten 47,03% SiO_2 , 39,23% Al_2O_3 , und 13,74% H_2O für Ton vorliegen, nach Umrechnung sind auf Grund der vorliegenden Analyse 47,24% SiO_2 , 39,69% Al_2O_3 + Fe_2O_3 und 13,07% H_2O vorhanden. Die gröbsten Anteile der Feinerde dieses Bodens lassen sich als zur Hauptsache aus weißen, eckigen, aber abgerollten Quarzbruchstücken mit wenigen Beimengungen von braun gefärbten Limonitbröckchen erkennen. Auch die Fraktion des Feinsandes zeigt die gleiche Zusammensetzung, jedoch in der der Korngröße der einzelnen Bestandteile entsprechenden Ausbildung.

	Grobsand 2,0—0,2 mm %	Feinsand 0,2—0,06 mm %	Mehlsand 0,06—0,02 mm %	Schluff 0,02—0,002 mm %	Rohton unter 0,002 mm %	Summa %
Nr. 33	20,7	53,6	15,5	8,4	2,0	100,2
Nr. 34	14,2	34,6	5,8	4,9	40,0	99,5

Auch die Hygroskopizitätsbestimmungen mit den Werten 1,32 für Nr. 33 und 9,32 für Nr. 34 entsprechen diesen Verhältnissen. Desgleichen steht die chemische Gesamtanalyse hiermit in Übereinstimmung:

	Probe 33 %	Probe 34 %		Probe 33 %	Probe 34 %
SiO_2	95,40	74,82	P_2O_5	Sp.	—
TiO_2	0,25	0,50	CO_2	0,10	0,04
Al_2O_3	0,60	14,18	org. Substanz .	0,17	0,08
Fe_2O_3	1,05	3,02	(N)	(0,02)	(Sp.)
CaO	—	—	Hydratwasser .	0,81	5,16
MgO	0,66	0,23	Feuchtigkeit .	0,15	0,89
K_2O	0,06	0,39	Summe . .	99,59	99,59
Na_2O	0,34	0,28			

Auffallenderweise fehlt somit beiden Proben jeglicher Gehalt an Kalk.

Auch in den diesen Lockerbildungen eingelagerten lateritischen Eisenkrusten dürfte es sich nicht um eigentlichen Laterit handeln, sondern um Verkrustungszonen des Lockermaterials in Gestalt diagenetisch-konkretionärer Ausscheidungen. Schon die erheblichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, die sich insbesondere auf die Anteilnahme an SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 dartun, weisen darauf hin, zumal diese Unterschiede in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und Beschaffenheit der Lockermaterialien stehen.

6. Böden aus den Aufschüttungsebenen der Granitgebiete Südostsiams.

Schließlich liegen uns noch einige Bodenproben aus den mit tropischem Regenwald bedeckten Ebenen des südöstlichen Siams zur Untersuchung vor. Von diesen ist Probe 1 der Ebene nordwestlich von Chantabun aus einem 2 m hohen Bachuferkliff eines vom Westabhang des Kao-Krät-Berges herunterkommenden Baches entnommen. Der Bach durchfließt an der Entnahmestelle eine von Regenwald bedeckte Aufschüttungsebene. Das anstehende Gestein des Gebietes besteht im wesentlichen aus Granit, der mit Inselbergformen eine verschüttete, aus gleichem Material aufgebaute, flache Abtragungslandschaft überragt.

Die Bäche des Gebietes bringen ein feines Verwitterungsmaterial in die Ebenen und breiten es bei den alljährlichen in der Regenzeit auftretenden Überschwemmungen über die Ebenen aus. Die Mächtigkeit dieser Ablagerung ist daher eine beträchtliche. Am Uterhang der Flüsse tritt unter einem 1,5 m mächtigen, gelbgrau gefärbten Sand eine 2,5 m starke Schicht weißlich-grauen Sandes auf. In etwa 80 cm Tiefe unter der Oberfläche trifft man oftmals eine bis zu 20 cm mächtige, feste Eisenkrustenbildung an. Die Krusten sind geradeso wie die früher beschriebenen von einer charakteristischen löcherig-röhrenförmigen Struktur. Eine Krustenprobe aus diesem Gebiet lag uns zur Untersuchung jedoch nicht vor.

Die jährlich niederfallende Niederschlagsmenge beläuft sich in dieser Gegend auf 1800—2000 mm. Chantabun selbst hat sogar 2450 mm aufzuweisen. Die Regenzeit des Sommers wechselt mit einer Trockenzeit des heißen Winters ab.

Die beiden Proben 3 und 4 entstammen der Gegend von Siratscha nordwestlich von Chantabun. Die erste ist einer Rodung beim Orte Paknam, 45 km nordöstlich von Siratscha gelegen, entnommen, und zwar den obersten 35 cm tiefen Lagen des dortigen Waldbodens, der im ganzen Profil seines 1 m mächtigen Aufschlusses wiederum ein sehr homogenes Material darstellt. Der Boden trägt guten Waldbestand, sein Grundwasserstand liegt zur Trockenzeit sehr tief, so daß er dann an Wassermangel leidet. Auch hier liegt eine Aufschüt-

tungsebene, die von Granitbergen überragt wird, vor. Die Niederschlagsmengen dieses Gebietes übersteigen kaum 1200 mm, trocken ist nur die Zeit von November bis Januar. Probe 4 stammt vom Waldgebiet östlich des Ortes Mong Ko und ist unmittelbar am Bahnkörper entnommen, etwa 10 km nordöstlich von Siratscha aus einer Tiefe von 40 cm. Auch hier handelt es sich um einen Aufschüttungsboden. Die Niederschlagsmenge beträgt hier etwa 1500 mm.

Von allen drei Proben wurden die Bauschanalysen sowie die mechanischen Analysen und Hygroskopizitätsbestimmungen ausgeführt. Die diesbezüglichen Ergebnisse stellen sich folgendermaßen:

Mechanische Analyse nach Atterberg-Köttgen.

mm	Probe 1 %	Probe 3 %	Probe 4 %
Grobsand . . . 2,0 — 0,2	33,7	38,5	42,5
Feinsand . . . 0,2 — 0,06	29,9	33,6	25,9
Mehlsand . . . 0,06 — 0,02	15,5	15,1	17,4
Schluff . . . 0,02 — 0,002	14,0	11,3	12,6
Rohiton . . . unter 0,002	6,4	0,8	1,8
Summe	99,5	99,3	100,2
Hygroskopizitätswerte .	4,34	0,99	1,59

Die stark sandige Beschaffenheit der Proben 3 und 4 tritt durch die mechanische Zusammensetzung derselben deutlich in Erscheinung und wird durch den Ausfall der Hygroskopizitätswerte bestätigt. Probe 1 trägt lehmigen Charakter, wie es besonders der Hygroskopizi-

Chemische Analyse.

	Probe 1 %	Probe 3 %	Probe 4 %
SiO ₂	79,90	86,22	86,88
TiO ₂	0,32	0,07	Sp.
Al ₂ O ₃	12,36	7,50	7,50
Fe ₂ O ₃	1,02	0,65	0,68
Mn ₂ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,10	Sp.	Sp.
MgO	0,09	0,11	0,13
K ₂ O	1,52	3,46	2,20
Na ₂ O	0,13	0,29	0,19
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃	—	—	Sp.
CO ₂	0,07	0,10	0,05
org. Substanz	0,65	0,32	0,49
Hydr. H ₂ O	3,52	0,90	1,38
Feuchtigkeit	0,66	0,24	0,27
Summe	100,34	99,86	99,77

tätswert zu erkennen gibt. Derselbe wird, wie die mechanische Analyse zeigt, zur Hauptsache durch den Rohtongehalt hervorgerufen.

Die Natur der Böden 3 und 4 als Sandböden geht auch aufs deutlichste aus den Befunden der Gesamtanalyse hervor, desgleichen, daß ihr Material einem Granitgebiet seine Herkunft verdankt, insofern, als von den Alkalien das Kali weit vorherrscht und Natron ebenso wie die Erdalkalien beträchtlich zurücktreten. Probe 1 verrät auch in seiner Bauschanalyse den Charakter als lehmige Sandbildung mit gleicher Ursprungsherkunft denn 3 und 4.

7. Zusammenfassung.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen kurz zusammen, so läßt sich entsprechend den Beobachtungen Credners an Ort und Stelle feststellen, daß den Bodenbildungen der Berg- und Hügellandschaften Siam ein wesentlich anderer Charakter als denjenigen der Ebene zukommt. Das ist aber nicht eigenartig, insofern, als wir es in den letzteren Bildungen mit Aufschüttungs- und Ausschwemmungsgebilden zu tun haben, die infolge der oftmaligen, jahreszeitlich bedingten Wiederholung ihres Bildungsvorganges die ausgesprochene Natur von ortsfremden Böden erhalten haben. In ihnen kann sich daher ein „Bodenprofil“ nicht ausbilden. Ist trotzdem innerhalb ihrer Ablagerungen eine profilartige Verteilung der Sedimente zu erkennen, so ist diese lediglich eine Folge der sich an der Aufschüttung und Weiterbeförderung der Materialien beteiligenden Transportkräfte und, wie die Ausbildung der Eisenkrusten, späterer in den Sedimentmassen sich vollziehender Vorgänge, der Diagenese, nicht aber sind es Vorgänge einer langsam fortschreitenden Verwitterung. Als klimatische Bodenbildungen im üblichen Sinne, nämlich als auf primärer Lagerstätte durch Verwitterung des Granitgesteins hervorgegangene Böden, dürfen sie daher nicht aufgefaßt werden, wenn auch wohl das Klima insofern eine Rolle bei ihrem Zustandekommen mitgespielt hat, als die Transportkräfte und die jahreszeitlichen Schwankungen des Grundwasserstandes durch dasselbe eine Beeinflussung erfahren haben. Die diesen Böden gemeinsame hellgraue Färbung erweist sich nicht als ein Postulat unmittelbarer klimatischer Bildungsfaktoren, sondern ist der Ausdruck der durch den Transport bedingten Beschaffenheit des Materials, das, aus dem Detritus anorganischer und organischer Bestandteile bestehend, durch die Zersetzung der letzteren und der damit in Verbindung stehenden Reduktionserscheinungen jenen Farbton erhalten hat. Allerdings ist hieran insoweit das Klima beteiligt, als es für die trockene Jahreszeit die schnelle Zersetzung der organischen Substanzen gefördert hat. Diese Bildungen sind daher nicht etwa als Vertreter des Podsolbodentypus anzusehen, wenngleich sich in ihnen auch

Eisenkrustenbildungen einstellen, denn diese sind kaum wie der Ortstein als das Produkt einer Podsolierung, sondern, wie schon ausgeführt, eher als eine Folge sedimentdiagenetischer Vorgänge anzusprechen. Man kann sie, wenn man will, den „subhydrischen Grauerden“ zurechnen¹⁾).

Demgegenüber entwickeln sich in und auf dem Hügel- und Bergsgelände ortsstete Böden, weil sich dort, infolge der örtlichen Lage die Verwitterung im eigentlichen Sinne betätigen kann, die in ihrem Ausmaß durch die Beschaffenheit des Gesteins sowie des herrschenden Klimas bestimmt wird. Sehen wir uns aber die Auswirkung dieser beiden Faktoren auf die Bodenbildungsgeschehnisse dieses Gebietes näher an, so gelangen wir jedoch auf Grund des uns zur Verfügung gestandenen Untersuchungsmaterials z. T. zu Ermittlungen, die sich mit den üblichen Ansichten hinsichtlich der Wirkungsweise derselben nicht ganz vereinigen lassen, sondern besondere von den gewöhnlichen Verhältnissen abweichende Erscheinungen zu erkennen geben.

Der vorherrschende Bodentypus der feuchtheißen Tropen ist bekanntermaßen der Laterit. Seine Entstehung ist durch die diesem Klimagebiet eigentümliche Verwitterungsart vorgezeichnet und wird nur wenig durch die Gesteinsbeschaffenheit beeinflusst. Von Credner wird jedoch im Gegensatz hierzu betonend hervorgehoben, daß sich gerade im Gebiet des Hügel- und Berglandes die petrographische Beschaffenheit des Untergrundgesteins als maßgebend für die Ausbildung des Bodens zeigt, und die vorliegenden Untersuchungsergebnisse scheinen solches augenscheinlich zu bestätigen. Wirklich typisch ausgebildeten Lateritboden haben unsere Untersuchungen des Bodenmaterials dieses Gebietes nicht als vorhanden erkennen lassen, wenn auch wohl mehr oder weniger fortgeschrittene Anfangsstadien dieses Bodenbildungsvorganges feststellbar waren, und zwar in Gebieten bestimmten morphologischen Charakters, so im Gebiete mit schwachen Relief und daher stark akkumulativer Verwitterung. Dagegen sehen wir in unmittelbarer Nähe letztgenannter Bildungen braun gefärbte Böden aus dem anstehenden Granit hervorgehen, die ihrem Aufbau und ihrer Zusammensetzung nach die Beschaffenheit von chemisch nur wenig angegriffenen Granitgrusböden zeigen. Das basische Eruptivgestein Theralit läßt eine sog. tropische Roterde, nicht aber etwa Laterit, hervorgehen, die in ihrer Zusammensetzung den auf kalkigen Gesteinen auftretenden mittelmeerländischen Terra rossa-Bildungen entspricht, und mit Dolomiten und Kalken stehen in gleicher Weise wie in subtropischen Gegenden Roterden vom Typus der Terra rossa in Verbindung und Abhängigkeit, so daß wir gemeinsam aus allen diesen Ermittlungen gezwungen sind, den für die vorliegende geographische Lage sehr interessanten Schluß von dem Vorhandensein einer

¹⁾ Vgl. Blancks Handbuch der Bodenlehre, III, 369.

Bodenentwicklung zu ziehen, die mit Ausnahme der tropischen Roterden nicht den tropischen Verwitterungsverhältnissen jener Breiten entspricht. Dies ist um so mehr beachtenswert, als es sich in den untersuchten Bodenbildungen des Hügel- und Berglandes nicht etwa um solche höherer Gebirgslagen handelt, sondern um solche aus höchstens bis zu 400 oder 500 m Höhe, so daß sich höhenregionale Einflüsse von Belang kaum geltend gemacht haben können. Des weiteren ist der Umstand sehr beachtenswert, daß alle Roterden auf Kalk einen bräunlich gefärbten Obergrund aufweisen, wodurch ihre Beschaffenheit als Illuvialhorizontbildungen erkennbar wird, falls man nicht einen später erfolgten Klimawechsel als Ursache hierfür annehmen will, der durch die Braunerdeverwitterung der Schiefer und Granite eine willkommene Bestätigung erfahren könnte. Andererseits könnte auch ein Teil der Bodenbildungen an den Gehängen des Berg- und Hügelgeländes sowie des Vorlandes als ein teilweiser Detritatboden, also nicht als ganz ortstet, angesehen werden, wie z. B. die Kalkroterde und der Granitgrusboden, wodurch die Zusammensetzung, namentlich des letzteren, eine Erklärung finden könnte. Allerdings dieses selbst zugegeben, so würde doch unter dem tropischen Klima jener Breiten eine weitere Umwandlung desselben zu erwarten gewesen sein. Es stellen sich somit erhebliche Schwierigkeiten für die Erklärung des Zustandekommens der als vorhanden festgestellten Bodentypen ein, die durch die analytischen Befunde allein nicht gelöst werden können. Des weiteren ist jedoch nicht zu vernachlässigen, daß nach der Auffassung R. Langs¹⁾ „von den optimalen Bildungsbedingungen des Bodens“ das Auftreten „minderwertiger Böden“ im gleichen Klimagebiet neben dem durch das jeweilige Klima festgelegten höherwertigen Bodentypus an sich eine ungezwungene Deutung findet und somit doch keine ganz besonders eigenartigen Bodenverhältnisse zeigt, denn die tropische Roterde stellt im vorliegenden Fall den durch das Klima festgelegten „höherwertigen“ Bodentypus.

Insofern sich jedoch ein markanter Unterschied in der Ausbildung und Beschaffenheit sowie in der Verteilung des Bodens des Hügel- und Berglandes einerseits und der Ebenen mit der Tendenz zu lateritischer Entwicklung andererseits in der soeben gekennzeichneten Weise bemerkbar macht, sind wir mit Credner im vorliegenden Falle nicht unberechtigt zu schließen, daß auch „die Tatsachen der Morphologie“ für die Bodenbildung ausschlaggebend in Frage kommende Faktoren abzugeben vermögen.

¹⁾ Vgl. R. Lang, Versuch einer exakten Klassifikation der Böden in klimatischer und geologischer Hinsicht. Intern. Mitt. f. Bdk. 5, 340 u. 341, 1915.

Göttingen und München, im Januar 1935.

Chemische und physikalisch-optische Zusammenhänge innerhalb der Sprödglimmergruppe*).

Von G. Koch, Halle a. d. S.

Mit 5 Abbildungen im Text.

Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung haben sich bisher in der Sprödglimmergruppe nicht eindeutig herausarbeiten lassen, da den wenigen vorhandenen Analysen oft unsauberes Material zugrunde lag und auch bei den meisten optische Bestimmungen fehlen. Eine gegenseitige Ergänzung aus verschiedener Literatur wurde nach Möglichkeit vermieden, da Abweichungen in physikalischer wie chemischer Hinsicht trotz desselben Fundortes auftreten können und daher Fehler schaffen. Es war deshalb unerlässlich, eine größere Menge quantitativer Analysen mit dazugehörigen physikalischen Bestimmungen durchzuführen.

Das zu analysierende Material wurde unter dem Mikroskop genau untersucht, um jeden durch Unreinheit auftretenden Fehler zu vermeiden. Besondere Erwähnung verdient die bei der Isolierung der Mineralien mit sehr großem Erfolg angewandte, vom hiesigen Institut unter Leitung des Direktors, Herrn Prof. Dr. v. Wolff, ausgearbeitete Zentrifugenmethode¹⁾. Für die Trennung der einzelnen Phasen wurde die Clericische Lösung benutzt, die auf Silikate nicht einwirkt und sich beliebig in einem Dichteintervall bis zu 4,2 durch Verdünnen mit Wasser verändern läßt.

Um eine Beeinflussung durch den Feuchtigkeitsgehalt auszuschließen, wurde eine Trocknungstemperatur von 110⁰ angewandt. Die Analysen wurden im allgemeinen nach den üblichen Methoden der Silikatchemie durchgeführt.

*) Erschienen als Dissertation der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg.

¹⁾ F. v. Wolff, Die Trennung fester Phasen durch die Zentrifuge. Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. 12, 93—95, 1927.

Die physikalischen Untersuchungen umfassen die Bestimmung der Brechungsindizes, des Achsenwinkels und der Dichte. Die Brechungsindizes wurden nach der Einbettungsmethode mit Hilfe der Beckeschen Linie und auch mittels des Refraktometers von Fueß gefunden. Es wurde hierbei monochromatisches Licht — und zwar Natrium — benutzt. Die Ausführungen erfolgten bei 20° C.

Zur Bestimmung des Winkels der optischen Achsen in Luft 2E wurde der Fueßsche Achsenwinkelapparat unter Anwendung eines Monochromators, Natrium, benutzt. Die von mir gegebenen Werte sind Durchschnittszahlen aus mindestens 5 Bestimmungen.

Die Dichtebestimmung geschah mittels der Zentrifuge. In der Clericischen Lösung aufgeschlämmtes Pulver wurde unter langsamem Zugeben von Wasser aus einer weitgehend unterteilten Bürette so oft zentrifugiert, bis das Pulver in Schwebelage gehalten wurde.

I. Margarit.

Die quantitativen Analysen des Margarits zeigen bei einem Fallen des Calcium- ein Ansteigen des Natriumgehaltes. Der SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalt bleibt konstant. Es handelt sich hier offenbar um eine isomorphe Vertretung von Calcium durch Natrium. Dieser Isomorphismus hat eine Abnahme der Brechungsexponenten und des Achsenwinkels zur Folge; die Doppelbrechung nimmt zu.

Die nachstehende Tabelle ist aus der später angegebenen Analysentafel über die Molekularprocente entnommen und zeigt folgendes Bild:

Nr.	Fundort	Mol.-%	Brechungsexpon.			Doppelbr.	Achsenw. i. Luft
		Na_2O	α	β	γ	$\gamma - \alpha$	$2E_{\text{Na}}$
1	Chester, Mass. .	0,97	1,638	1,648	1,650	0,012	82° 26'
2	Unionville . . .	1,60	1,636	1,646	1,648	0,012	80° 7'
3	Pennsylvanien .	1,76	1,634	1,644	1,646	0,012	79° 39'
4	Gainesville . . .	1,73	1,632	1,643	1,645	0,013	
5	Greiner, Zillertal	2,36	1,630	1,642	1,644	0,014	74° 46'
6	Postmasburg, Südafrika . .	9,14	1,595	1,625	1,627	0,032	{ 42° 32' bis 43° 8'

Wir sehen also beim Ansteigen des Na_2O -Gehaltes ein Fallen der Brechungsexponenten und des Achsenwinkels, dagegen eine Zunahme der Doppelbrechung. Die nachfolgenden graphischen Darstellungen geben die funktionsmäßige Abhängigkeit wieder.

Aus den vorliegenden Analysen ergibt sich das Molekularverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{RO} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 2 : 1 : 1$, wobei der isomorphe Ersatz des Calciums durch Natrium wesentlich berücksichtigt werden

muß. Dieses Molekularverhältnis ist mit dem von Tschermak¹⁾ aufgestellten identisch und führt zu der Summenformel: $\text{H}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$. Die von mir zusammengestellten Analysen zeigen eine Mischungsreihe zwischen den beiden Komponenten $\text{H}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ und $\text{H}_2\text{Na}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$, die allerdings nicht vollständig ist. Es tritt also hier ein Ersatz von Ca durch 2Na ein. Bei den meisten Isomorphiebeziehungen innerhalb der Silikate, wo ein zweiwertiges Atom isomorph durch ein einwertiges ersetzt wird, haben wir gleichzeitig einen Wertigkeitsausgleich zum Beispiel in der isomorphen Vertretung von Al durch Si. Diese Verhältnisse zeigen z. B. die Glimmer und die Plagioklase. Beim Margarit beweisen die Analysen deutlich eine Konstanz des

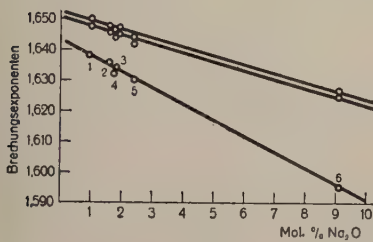


Abb. 1.

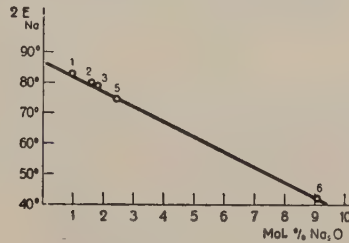


Abb. 2.

SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehaltes und eine Ersetzung von CaO durch Na_2O , was sich ja leicht aus der Tafel über die Molekularprocente des Margarit ersehen läßt. Eindeutig beweist diesen Ersatz auch das extremnatriumreiche Glied von Postmasburg, Südafrika. Dieses Mineral paßt bestens in kristallographischer wie chemischer Hinsicht in die Reihe der Margarite hinein und zeigt dabei deutlich einen Ersatz von Ca durch 2Na. Ein Beispiel dieser Isomorphie von Ca durch 2Na ist der Chabasit, dem im wesentlichen die Formel $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Also auch hier eine Vertretung von Ca durch 2Na bei Konstanz von Al_2O_3 und SiO_2 . Aufgabe der Strukturchemie ist es nun, den Einbau von 2 Natriumatomen an Stelle von einem Calciumatom für den Margarit nachzuweisen.

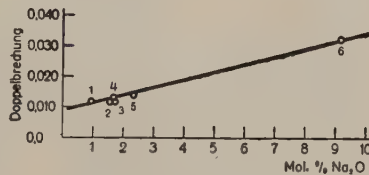


Abb. 3.

Da das Gitter des Margarits stark aufgelockert ist, so erscheint wohl der Einbau von 2 Natriumatomen an Stelle von einem Calciumatom durchaus möglich, ergibt doch der Olivin nach starker Auf-

¹⁾ Tschermak und Sipöcz, Die Clintonitgruppe. Ztschr. f. Krist. 3, 505, 1879.

weitung des Gitters nach c die erheblich umfangreichere Zusammensetzung des Clinohumits.

Aus dem α -Tridymit und α -Cristobalit leitet sich nach Schiebold¹⁾ die Formel des Pyrophyllits ab. Der Pyrophyllit hat die Formel $(\text{OH})_2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Ersetzen wir hierin ein Si durch ein Al, so erhalten wir eine Anlagerung von einem einwertigen Atom z. B. K. Wir bekommen so den Glimmer $(\text{OH})_2\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Treten für 2 Si nun 2 Al ein, dann lagern sich entweder zwei Atome eines einwertigen Atoms an, oder ein Atom eines zweiwertigen, z. B. 2 Na oder ein Ca. Diesen Zustand stellt der Margarit dar, welchem W. L. Bragg²⁾ die Strukturformel $(\text{OH})_2\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ gibt. Es wird also hierin ein Ca durch 2 Na vertreten. Der isomorphe Ersatz

Mar-

Gewichtsprozente mit

Nr.	Fundort	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
1	Dudleyville, Alabama	28,71 0,4780		52,44 0,5144		0,39 0,0054		0,74 0,0183
2	Chester, Mass. .	29,57 0,4923	—	49,97 0,4902	2,94 0,0184	—	0,22 0,0031	0,34 0,0084
3	Naxos	30,02 0,5003		49,52 0,4858	1,65 0,0103			0,48 0,0119
4	Unionville . .	31,98 0,5330	—	49,21 0,4827	—	0,79 0,0110	—	0,76 0,0188
5	Pennsylvanien .	30,84 0,5140	—	50,76 0,4979	0,12 0,0007	0,35 0,0049	0,11 0,0015	0,35 0,0087
6	Gainesville . . .	33,21 0,5535		48,55 0,4762		0,46 0,0064		0,39 0,0097
7	Greiner, Zillertal	29,78 0,4958	—	50,94 0,4997	1,13 0,0071	—	—	0,66 0,0164
8	Gumuch-Dagh .	30,90 0,5150		48,21 0,4729	2,81 0,0176			
9	Village Green .	31,06 0,5177		51,20 0,5023				0,28 0,0069
10	Gibraltar, Western Austr.	31,38 0,5230	0,10	48,98 0,4805	1,55 0,0097		0,02 0,0003	1,10 0,0273
11	Stuart, Virginia .	33,38 0,5563		48,19 0,4727	1,43 0,0089			
12	Postmasburg, Südafrika . .	29,4 0,4895	0,1	50,6 0,4964	0,55 0,0034	0,35 0,0049	0,1 0,0014	0,4 0,0099

¹⁾ Schiebold, E., Kristallstruktur der Silikate. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XI., Berlin 1932, Springer, S. 402—408.

²⁾ Bragg, W. L., The Structure of Silicates. Ztschr. f. Krist. 74, 237—305, 1930.

des Calcium durch Natrium erscheint auch strukturell durchaus gerechtfertigt. Basisspaltbarkeit und Härte finden in der Strukturformel von Bragg ebenfalls ihre Erklärung. Die nicht so vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis bei den Sprödglimmern gegenüber den echten Glimmern ist nach Schiebold darin zu suchen, daß die Bindungskräfte der zweiwertigen Kationen (Ca^{+2}) an die doppelt negativ geladenen Anionenpakete stärker sind, so daß diese viel fester zusammengehalten werden als z. B. im Muskovit. Schiebold folgert dieses auch noch daraus, daß die Schichtenpakete in den Sprödglimmern enger an die Ca-Ionen herangezogen werden, indem der Netzebenenabstand d_{001} um etwa 5% kleiner gefunden wurde.

garit

zugehörigen Molekularquotienten.

CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	F	Summe	Analytiker
11,52	0,38	0,67	0,20	5,40		100,45	Genth
0,2054	0,0127	0,0108	0,0021	0,2997			
10,89	0,39	0,92	—	4,81	—	100,05	G. Koch
0,1941	0,0130	0,0148		0,2670			
10,82		1,25		5,55		99,29	L. Smith
0,1929		0,0202		0,3081			
10,64	—	1,53	0,21	4,95	—	100,07	G. Koch
0,1897		0,0247	0,0022	0,2748			
10,52	0,23	1,68	0,32	4,97	—	100,25	G. Koch
0,1876	0,0077	0,0271	0,0034	0,2759			
10,04		1,64	1,39	4,59		100,27	Genth, Optik
0,1790		0,0265	0,0148	0,2548			von Larsen
10,21	—	2,21	0,50	4,77	—	100,20	G. Koch
0,1820		0,0356	0,0053	0,2648			
9,53		2,31		4,61		98,37	L. Smith
0,1699		0,0373		0,2559			
9,24		2,97		5,27		100,02	Craw
0,1647		0,0479		0,2925			
8,00		3,14	0,18	+5,71		100,27	E. S. Simpson
				—0,11			
0,1426		0,0506	0,0019	0,3169			
6,02		2,47	2,33	5,56		99,38	de Benneville
0,1073		0,0398	0,0247	0,3086			
1,4	1,5	8,65	Spur	+5,3	0,2	99,80	H. G. Weall
				—1,25			
0,0250	0,0502	0,1395		0,2942	0,0105	$F_2 = O: 0,08$	

Nr.	Fundort	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Li ₂ O
1	Dudleyville, Alabama	30,90		33,26		0,35		1,18	13,28	0,82
2	Chester, Mass. . .	32,80		32,64	1,22		0,21	0,57	12,94	0,87
3	Naxos.	32,69		31,77	0,67			0,79	12,62	
4	Unionville	34,66		31,42		0,72		1,23	12,35	
5	Pennsylvanien . .	33,59		32,57	0,05	0,32	0,10	0,57	12,27	0,50
6	Gainesville . . .	36,38		31,33		0,42		0,64	11,78	
7	Greiner, Zillertal .	32,92		33,16	0,47			1,09	12,08	
8	Gumuch-Dagh . .	35,05		32,21	1,20				11,58	
9	Village Green . .	33,77		32,79				0,46	10,76	
10	Gibraltar, Western Australia . . .	33,63	0,08	30,92	0,62		0,02	1,76	9,18	
11	Stuart, Virginia .	36,62		31,13	0,59				7,07	
12	Postmasburg, Süd- afrika	32,08	0,08	32,53	0,22	0,32	0,09	0,65	1,64	3,20

II. Clintonit.

Die Berechtigung der Zusammenfassung der Sprödglimmer Clintonit, Xantophyllit, Brandisit unter dem Namen Clintonit erhellt aus den Analysen und den optischen Daten dieser Mineralien. Die Identität ist in kristallographischer wie in chemischer Hinsicht so weitgehend, daß eine einzige Benennung als durchaus gerechtfertigt angesehen werden muß. Die in der Literatur vorhandenen Analysen ließen bisher diese Eindeutigkeit nicht klar genug erkennen, so daß eine Anzahl quantitativer Analysen mit zugehörigen physikalischen Untersuchungen unerläßlich erschien.

Die Analysen liefern das Molekularverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3 : 1 : 1$, wobei der höhere Gehalt an Al als isomorpher Ersatz für Mg und Si unbedingt zu berücksichtigen ist. Es ergibt sich dann daraus die Summenformel: $\text{H}_2\text{CaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, die sich strukturell analog dem Margarit schreiben ließe $(\text{OH})_2\text{CaMg}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$. Immer aber ist zu beachten, daß ein Ersatz des Mg und Si durch Al in Anrechnung gebracht werden muß.

Der Unterschied der beiden Brandisite vom Monzoni ist wie beim Margarit durch den Ersatz des Calcium durch Natrium zu erklären. Auch hier zieht diese Isomorphie ein Fallen der Brechungsexponenten und des Achsenwinkels und ein Steigen der Doppelbrechung nach sich. Die verschiedenen Farben grün und rot finden wohl in dem unterschiedlichen Gehalt an FeO und Fe_2O_3 ihre Erklärung.

Molekularprozenten

CaO	K ₂ O	H ₂ O	F	Dichte	α	β	γ	$\gamma - \alpha$	$2E_{Na}$	V_{Na}
9,69	0,14	19,38		3,085						
9,97		17,78		3,028	1,638	1,648	1,650	0,012	82° 26'	23° 34'
1,31		20,15		2,80—3,09						
1,60	0,14	17,88		3,015	1,636	1,646	1,648	0,012	80° 7'	23° 1'
1,76	0,22	18,05		3,004	1,634	1,644	1,646	0,012	79° 39'	22° 56'
1,73	0,97	16,75			1,632	1,643	1,645	0,013		
2,36	0,35	17,57		2,964	1,630	1,642	1,644	0,014	74° 46'	21° 46'
2,54		17,42		2,80—3,09						
3,12		19,10								
3,26	0,12	20,41								
2,63	1,63	20,33								
9,14	Spur	19,28	0,68	3,00	1,595	1,625	1,627	0,032	42° 32' bis 43° 8'	12° 58' bis 13° 7'

Die Mischbarkeit der drei Komponenten $H_2CaMg_3Al_2Si_2O_{12}$, $H_2CaAl_4Si_2O_{12}$ und $H_2Na_2Al_4Si_2O_{12}$, deren Daten aus Abschnitt I und II entnommen sind, läßt sich am deutlichsten durch die Dreiecksprojektion veranschaulichen.

Die Kreise 1 bis 14 stellen die Analysen in der Anordnungsabschnitt I dar. Der Kreis 13 veranschaulicht die Clintonite,

die nachfolgende Dreiecksprojektion veranschaulicht.

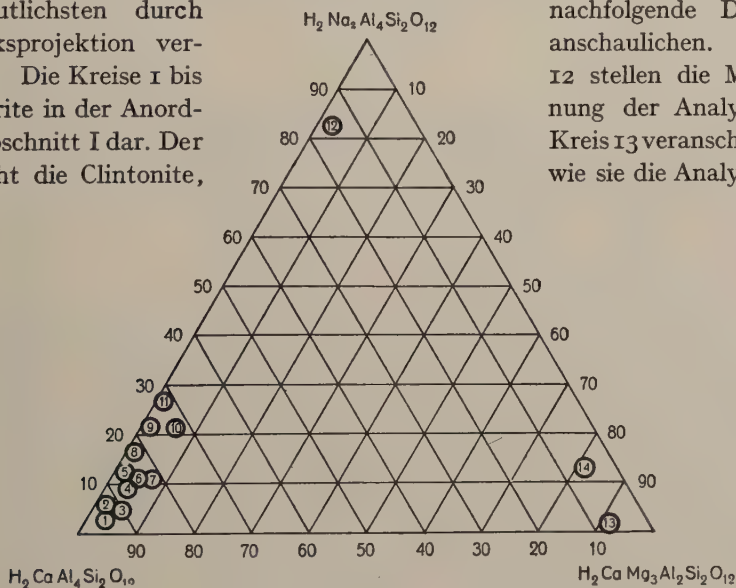


Abb. 4.

Abschnitt II 1, 2, 3 und 5 angeben. Dagegen zeigt Kreis 14 den durch Natrium isomorph ersetzten Clintonit, Abschnitt II, Analyse 4.

Clin

Gewichtsprocente mit

Nr.	Fundort	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
1	Schischim, Ural . . .	17,02 0,2834	43,02 0,4220	1,07 0,0067	0,60 0,0083	20,64 0,5119
2	Nikolaje-Maximilianow	17,15 0,2855	42,21 0,4141	1,39 0,0087	0,63 0,0088	20,93 0,5191
3	Monzoni (grün) . . .	18,34 0,3054	40,69 0,3992	2,04 0,0128	1,12 0,0156	20,53 0,5092
4	Monzoni (rot)	18,29 0,3045	40,42 0,3965	0,34 0,0021	2,56 0,0356	20,81 0,5161
5	New York	19,19 0,3195	39,73 0,3897	0,61 0,0038	1,88 0,0262	21,09 0,5231

Clintonit in

Nr	Fundort	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O
1	Schischim, Ural . .	16,35	24,35	0,39	0,48	29,53	13,50	
2	Nikolaje-Maximilianow	16,45	23,86	0,50	0,51	29,91	13,51	
3	Monzoni (grün) . .	17,59	22,99	0,74	0,90	29,33	13,39	
4	Monzoni (rot) . . .	17,51	22,80	0,12	2,05	29,68	11,23	1,65
5	New York	17,44	21,28	0,21	1,43	28,56	12,76	

III. Chlori

Chlori

Gewichtsprocente mit

Nr.	Fundort	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
1	Kossoibrod . . .	23,01 0,3831		40,26 0,3949		27,40 0,3814
2	St. Marcel . . .	24,10 0,4013		40,71 0,3994		27,10 0,3772
3	Gumuch-Dagh .	23,94 0,3986		39,52 0,3877		28,05 0,3904
4	Rhode Island .	24,98 0,4159	—	35,07 0,3440	4,81 0,0301	26,84 0,3736
5	Leeds, Canada .	26,30 0,4379		37,10 0,3639		25,92 0,3608
6	Deep River Region . . .	29,28 0,4875	0,86 0,0107	37,98 0,3724	2,32 0,0145	21,97 0,3058
7	Kaisersberg . .	28,48 0,4742		36,86 0,3614		21,88 0,3045
8	Mt. Fenouillet .	29,71 0,4947	Spur	34,35 0,3368	4,71 0,0295	20,33 0,2829
9	Ottrez	39,40 0,6560	—	29,61 0,2903	4,43 0,0277	15,36 0,2138
10	Lierneux	40,55 0,6752		30,80 0,3020	3,82 0,0239	12,46 0,1734

tonit

zugehörigen Molekularquotienten

CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	F	Summe	Analytiker
13,12 0,2339	—	—	4,81 0,2670	—	100,28	G. Koch
13,14 0,2343	—	—	4,77 0,2648	—	100,22	G. Koch
13,04 0,2325	—	—	4,71 0,2615	—	100,47	G. Koch
10,96 0,1954	1,78 0,0287	0,36 0,0038	4,62 0,2564	—	100,14	G. Koch
13,11 0,2337			4,85 0,2692	1,26 0,0663	101,72 F ₂ = O: 0,53	Sipöcz, Optik von Larsen

Molekularprozenten

K ₂ O	H ₂ O	F	Dichte	α	β	γ	$\gamma - \alpha$	2 E _{Na}	V _{Na}
	15,40		3,071	1,648	1,659	1,660	0,012	55° 59'	16° 26'
	15,26		3,062	1,648	1,659	1,660	0,012	55° 48'	16° 23'
	15,06		3,084	1,648	1,659	1,660	0,012	55° 56'	16° 25'
0,22	14,74		3,015	1,582	1,608	1,610	0,028	50° 7'	15° 16'
	14,70	3,62	3,102	1,646	1,657	1,658	0,012		

toid.

toid.

zugehörigen Molekularquotienten

MnO	MgO	CaO	H ₂ O	Org. Subst.	Summe	Analytiker
	3,97 0,0985		6,34 0,3519		100,98	Kobell
			7,24 0,4019		99,15	Delesse
0,52	0,80	0,45	7,08		100,36	L. Smith
0,0073	0,0198	0,0080	0,3930			
0,79	0,67	0,58	6,34	—	100,08	G. Koch
0,0111	0,0166	0,0103	0,3519			
0,93	3,66		6,10		100,01	Hunt
0,0131	0,0908		0,3386			
0,29	1,28	Spur	6,04		100,02	I. E. Stuckey
0,0041	0,0317		0,3353			
0,97	2,80	0,59	8,09	0,69	100,36	v. Foullon
0,0137	0,0694	0,0105	0,4490			
1,41	1,69	1,16	6,64		100,00	E. Manasse
0,0199	0,0419	0,0207	0,3686			
3,67	1,71	0,12	5,86	—	100,16	G. Koch
0,0517	0,0424	0,0021	0,3253			
6,51	0,45	1,29	4,12		100,00	Renard
0,0918	0,0112	0,0230	0,2287			

Nr.	Fundort	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
1	Kossoi prod . .	23,80		24,53		23,69	
2	St. Marcel . .	25,40		25,28		23,88	
3	Gumuch-Dagh	24,84		24,16		24,33	0,45
4	Rhode Island .	26,77		22,16	1,94	24,03	0,71
5	Leeds, Canada	27,28		22,67		22,48	0,82
6	Deep River						
	Region . . .	31,21	0,68	23,84	0,93	19,58	0,26
7	Kaisersberg . .	28,18		21,48		18,10	0,81
8	Mt. Fenouillet.	31,02	Spur	21,12	1,85	17,74	1,25
9	Ottrez	40,76		18,04	1,72	13,29	3,21
10	Lierneux . . .	44,16		19,75	1,56	11,34	6,00

Die nahezu calciumfreien Sprödglimmer der Chloritoidgruppe zeigen beim Fallen des FeO-Gehaltes ein Ansteigen des MnO. Gleichlaufend damit haben wir beim Abnehmen von FeO und Zunehmen

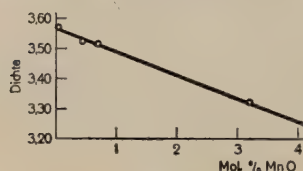


Abb. 5.

von MnO ein Steigen von SiO₂ und Fallen von Al₂O₃. Es handelt sich hier offenbar um eine isomorphe Vertretung von FeO durch MnO und Al₂O₃ durch SiO₂. Dieser Isomorphismus bedingt eine Variation der Brechungsexponenten, Doppelbrechung und des spezifischen

Gewichtes. Ein Steigen des Mn- und Si-Gehaltes mit gleichzeitigem Fallen des Aluminiums und Ferroeisens hat eine Abnahme der Brechungsexponenten, Doppelbrechung und der Dichte zur Folge. Nachstehende Tafel zeigt die funktionsmäßige Abhängigkeit des MnO-Gehaltes und der Dichte. Es muß natürlich hierbei auch die Verschiedenheit des Al₂O₃- und SiO₂-Gehaltes in Erwägung gezogen werden.

Die vorliegenden Analysen führen zu den Formeln H₈[Si₄Al₄]Al₄-Fe₄O₂₈ für den Chloritoid und H₈[Si₆Al₂]Al₄Fe₃O₂₈ für den Ottrelith, worin Fe durch Mn und Aluminium durch Silizium sich isomorph vertreten.

Der Paragonit.

Die bisher ungeklärte Stellung des Paragonits hat die verschiedensten Möglichkeiten der Eingliederung aufgeworfen. Die Paragenese gab Anlaß, ihn zu den Sprödglimmern zu stellen, weil den alten Analysen unsauberes Material zugrunde liegen, und daher der Kalium- und höhere Kieselsäuregehalt durch beigemengten Muskovit und Quarz entstanden sein konnte. Ich mußte deshalb die Stellung des Paragonits klären. Die sauberst arbeitende Zentrifugenmethode

Molekularprozenten

MgO	CaO	H ₂ O	Dichte	α	β	γ	$\gamma - \alpha$
6,12		21,86					
		25,44	3,565				
1,23	0,50	24,49	3,52				
1,08	0,66	22,65	3,516	1,730	1,734	1,740	0,010
5,66		21,09					
2,03	Spur	21,47	3,45		1,728		
4,13	0,62	26,68					
2,62	1,30	23,10					
2,64	0,13	20,21	3,318	1,716	1,718	1,724	0,008
0,73	1,50	14,96	3,266				

ermöglichte die Gewinnung eines völlig homogenen Mineralen. Die Kontrolle mittels des Mikroskopes bestätigte die vollständige Reinheit, und somit war die Möglichkeit der endgültigen Lösung dieser Aufgabe gegeben. Bei der Zentrifugierung zeigte sich eine Abscheidung von Quarz und Muskovit, die allerdings prozentual nicht sehr erheblich war. Die Analyse ergab folgendes Bild:

Paragonit in Gewichtsprozenten mit zugehörigen Molekularquotienten:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
44,38	44,72	0,41	0,36	5,47	0,46	4,38	100,18
0,7397	0,4384	0,0026	0,0090	0,0882	0,0049	0,2433	

Paragonit in Molekularprozenten:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Dichte
48,47	28,73	0,17	0,59	5,78	0,32	15,94	2,852
$\alpha = 1,577$		$\beta = 1,599$		$\gamma = 1,605$		$\gamma - \alpha = 0,028$	

Demnach hat sich ergeben, daß der Paragonit doch als ein natriumreicher Glimmer aufzufassen ist. Man hat also die Beimengung von Quarz und Muskovit überschätzt.

Die Summenformel des Paragonits ist: $\text{H}_2\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Sie ließe sich strukturell folgendermaßen schreiben:



Halle a. d. S., Mineralog. Institut im März 1935.

Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonmineralien und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle.

Von Julius Holzner, Gießen.

1. Bisherige Ergebnisse, Abgrenzung des Analysenmaterials.

In vorliegender Untersuchung werden an Hand einer größeren Anzahl von Analysen der Literatur Ansichten über den chemisch-strukturellen Aufbau der weniger gut bekannten Tonmineralien und entsprechender Silikate entwickelt. Fruchtbare Betrachtungen in dieser Richtung wurden erst durch die Strukturuntersuchungen der letzten Jahre ermöglicht. Nachdem L. Pauling [16] erstmalig den schichtförmigen Aufbau von Glimmer, Chlorit und Kaolin abgeleitet hatte, erfolgte zunächst die Bestimmung der Muskovitstruktur durch W. W. Jackson und J. West [8]. In der Folgezeit bestimmte J. W. Gruner [3] die Kristallstrukturen des Kaolin, Nakrit und Dickit. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm [5] entwickelten ein Strukturmodell des Montmorillonits, wobei sie, abgesehen vom Wassergehalt, den chemischen Bestand des Pyrophyllits zugrunde legten. Die vorliegenden Montmorillonitanalysen weichen jedoch nicht unerheblich von letzterem ab, worauf im folgenden noch eingegangen wird. Es folgte die Bestimmung der Strukturen des Talk und Pyrophyllit durch Gruner [4]. Schließlich bestimmte R. C. McMurphy [12] auf Grund der Paulingschen Voraussagen die Struktur der Chloritmineralien. In neuester Zeit entwickelte M. Mehmel [13] Strukturvorschläge für Halloysit und Metahalloysit, auf welche ebenfalls noch zurückzukommen sein wird.

Auf Grund ausreichender Strukturuntersuchungen ist demnach von den in Frage kommenden Silikaten nur die Konstitution des Kaolin, Pyrophyllit und Talk zweifelsfrei geklärt. Auf diese Mineralien bezügliche Analysen wurden daher von den nachfolgenden Betrachtungen fast vollständig ausgeschlossen, obwohl sicherlich manches Hierhergezählte wegen abweichender Zusammensetzung eine

Diskussion erfordern würde. Von den übrigen einigermaßen charakterisierten Tonmineralien ist der Anauxit durch C. S. Roß und P. F. Kerr [18] auf Grund der optischen Eigenschaften und des Vergleichs der Röntgendiagramme als SiO_2 -reichere Abart mit dem Kaolin vereinigt worden. Gruner [3] nimmt an, daß das überschüssige Si des Anauxits freie Positionen mit 6-Koordination im Hydroxydanteil des Kaolingitters einnimmt, wobei für jedes eintretende Si ein OH durch O ersetzt ist, wodurch der geringere Wassergehalt Erklärung findet. Nachfolgend wird der Anauxit in den allgemeinen Deutungsversuch dieser Arbeit einbezogen, wobei dahingestellt bleiben muß, inwieweit die gefundenen Röntgeninterferenzen mit dem vorgeschlagenen Aufbau in Einklang zu bringen sind.

Es verdient noch eine Bemerkung J. de Lapparents [10] hervorgehoben zu werden, welcher unter Verwendung eines Ausdrucks Royers das Tonmineral Leverrierit als „epitaxische“ Verwachsung von Muskovit und Kaolin auffaßt; tafelige Kristalle beider Mineralien sollen in regelmäßiger Abwechslung mit der Basis verwachsen den Leverrierit aufbauen, womit auch die Analysenergebnisse in Einklang seien. Dies Bauprinzip berührt bereits stark die hier entwickelten Anschauungen. Bezüglich der übrigen großenteils mikrokristallinen bis optisch isotropen tonartigen Mineralien wechselnder Zusammensetzung existiert eine Fülle z. T. sicher überflüssiger Namen. Stöchiometrische Verhältnisse wurden häufig gefunden und empirische Formeln in reichem Maße aufgestellt, ohne daß ein Versuch zur Konstitutionsdeutung unternommen worden wäre. Ein Teil der Autoren, insbesondere H. Stremme [36 (S. 30)] vertraten die Ansicht, daß es sich bei diesen Substanzen und bei den Tonen und Bodenarten überhaupt nicht um definierte silikatische Verbindungen handle, sondern daß Gemenge von Kieselsäure- und Tonerdegläsern mit wechselnden Mengen Kaolin vorliegen. Demgegenüber wurde schon frühzeitig, z. B. von P. Köttgen [9], der Standpunkt wohldefinierter chemischer Verbindungen vertreten. Durch heute vorliegende sehr zahlreiche Röntgenuntersuchungen an Tonen und Tonmineralien (z. B. von G. Nagelschmidt [14], Hofmann, Endell und Wilm [6]) wissen wir, daß selbst die feinstdispersen, optisch absolut isotropen Tone fast immer die Interferenzen des Kaolin oder Montmorillonit geben. Nach Hofmann, Endell und Wilm [1 und 6] finden sich wesentlich seltener die Linien des Halloysits, ferner das Diagramm eines noch unbekannten Tonminerals. Die bezüglichen Interferenzen fanden sich neben denen des Kaolins bei den feinsten Fraktionen von Tonböden. Es wird als möglich bezeichnet, daß eine den Glimmern zugehörige Substanz dem Kaolin in feinstster Verteilung beigegeben ist. Diese Vermutung erinnert an die de Lapparentsche Auffassung des

Leverrierits und gibt den hier entwickelten Gesichtspunkten eine Stütze.

Wie schon eingangs erwähnt, erstreckt sich vorliegende Untersuchung auch auf den Tonmineralien analoge Silikate anderer Kationen, insbesondere Fe^{III} , Fe^{II} , Mg und Ni, daneben auch Cr^{III} , Mn^{II} und Mn^{III} . Vielfach ergab sich die Zugehörigkeit schon durch Kristallform, Spaltbarkeit und optische Eigenschaften; im übrigen, so bei zahlreichen auf optisch isotrope und mikrokristalline Substanzen bezügliche Analysen ließen wesentliche bis beträchtliche Gehalte an H_2O —eine Verwandtschaft vermuten. Die H_2O —freien echten Glimmer und Chlorite wurden als konstitutionell wohldefinierte, nicht unmittelbar zugehörige Mineralgruppen ausgeschlossen, hingegen eine Anzahl bisher diesen Gruppen angeschlossener, zweifelhafter Mineralien einbezogen. Systematische Vollständigkeit wurde vorläufig nicht angestrebt, insbesondere z. B. die seltenen „amorphen“ Calciumhydrosilikate nicht berücksichtigt, um einer Bearbeitung in anderem Zusammenhang vorbehalten zu bleiben. Die soeben umschriebenen Mineralgruppen scheinen dem Interesse der Gegenwart weitgehend entrückt, sie haben mit wenigen Ausnahmen bisher keine moderne Bearbeitung gefunden. Es sind fast ausschließlich bei niedrigen Druck- und Temperaturparametern gebildete Verwitterungsmineralien, nur wenige gehören der hydrothermalen Phase an.

2. Die Verrechnung der Analysen.

Durch heute vorliegende zahlreiche Strukturbestimmungen wissen wir, daß alle Silikate Gerüste von Si-O-Tetraedern darstellen, in deren Lücken die übrigen Kationen koordinativ aktiv oder inaktiv eingelagert sind. Durch die Art der Verknüpfung der Si-O-Tetraeder bzw. die Zahl der benachbarten Tetraedern gemeinsamen O-Atome gelangt man zu wenigen, meist einfachen Verhältnissen der Atomzahl des Si zu derjenigen des O, welche Verhältnisse die Grundlage für die Einteilung nach Strukturtypen abgeben. Da in den meisten Silikatmischkristallen Kationen verschiedener Wertigkeit einander isomorph vertreten und damit in Zusammenhang die Zahl der topologisch gleichwertigen Atome einer Kristallart oft Schwankungen unterworfen ist, erscheint die heute noch fast ausschließlich geübte alleinige Berechnung der Metallatomzahlen oder Metalloxydzahlen wenig geeignet, das Verhältnis Si:O und damit den Strukturtyp zu ermitteln, insonderheit wenn bezüglich des letzteren ein Anhaltspunkt nicht besteht. Dies gilt in verstärktem Maße für die hier studierten Schichtstrukturen. Viele, vielleicht die Mehrzahl dieser Mineralien besitzen umtauschfähige Kationen, welche bei den dispersen

Arten z. T. an Gitterbruchflächen sorbiert sein mögen [2 und 2I], im übrigen entsprechend dem Bau der Zeolithe in Hohlräume des Gitters beweglich eingelagert sind, auch hier restliche Valenzen des Anionengerüsts absättigend, welche durch unvollkommene oder zu niedrigwertige Besetzung der Schichten übrigbleiben. Da somit all diese Kationen durch Hauptvalenzen an das Gerüst gebunden sind, müssen die zugehörigen Anionen für das Gerüst mitgezählt werden.

Aus soeben angegebenen Gründen ist hier folgender Berechnungsweg eingeschlagen worden: Aus den Zahlen sämtlicher Metallatome wird die Sauerstoffzahl errechnet. Bei wasserfreien Silikaten ist dieselbe unmittelbar für den Si-O-Komplex maßgebend, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß ein (oft stöchiometrischer) Teil bis das gesamte Al dem Tetraederverband zugehören kann. Anhaltspunkte für die richtige Wahl des Strukturtyps bieten die Kristalleigenschaften wie Form und Symmetrie (Pseudosymmetrie), Spaltbarkeit, Dichte, optische Eigenschaften.

Bei Silikaten mit wesentlichem Gehalt an H_2O_+ besteht die Möglichkeit, daß Hydroxylgruppen am Aufbau beteiligt sind. Es muß dann geprüft werden, ob der nach Abzug der H_2O_+ -Zahl verbleibende Sauerstoffrest ein plausibles Si(Al)-O-Verhältnis ergibt, ferner ob O:OH in stöchiometrischem Verhältnis stehen, wobei zu bedenken ist, daß OH teilweise durch O ersetzt sein kann. F ist mit OH zu vereinigen und O gleichzeitig um $F/2$ zu verringern. H_2O_+ ist gelegentlich auch in Molekülform H_2O anzusetzen. Die Zahlen für Si und O und die gebührende Berücksichtigung der Kristalleigenschaften werden in den meisten Fällen eine, wenigstens in der Hauptsache richtige Entscheidung über die Verrechnung des H_2O_+ zulassen.

Nachdem so über den Si(Al)-O-Komplex Klarheit geschaffen ist, werden die übrigen Kationen in isomorphe Gruppen zusammengefaßt. Das Ganze in geeigneten Verhältniszahlen dargestellt, gibt ein erstes Bild von der Konstitution des Minerals.

Für vorliegende Untersuchung wurden nur solche Analysen verwendet, bei welchen H_2O_- gesondert bestimmt ist, also ein wenigstens ungefährender Anhalt bezüglich des sog. Konstitutionswassers besteht. Es wurde im allgemeinen, ohne Rücksicht auf etwa ermittelte Entwässerungskurven, das H_2O_+ der Analysen als Hydroxyl verrechnet. Von rund 190 Analysen erwiesen sich 35 als sicher einem anderen Strukturtyp zugehörig, 7 gaben kein mögliches Si-O-Verhältnis, alle übrigen gaben mit größtenteils geringen Abweichungen das für Silikatschichtstrukturen charakteristische Verhältnis $Si:O = 2:5$. Somit ist erwiesen, daß auch bei den sog. amorphen hierher zu zählenden Substanzen freies SiO_2

in größerem Umfang nicht vorliegt, sondern daß stets die Bildung eines silikatischen Komplexes des obigen Typus stattgefunden hat. Demgegenüber fanden Hofmann, Endell und Wilm [6] im Röntgenbild von Bentoniten die Interferenzen des Cristobalits, was durch eine Beimengung von Opal erklärt wird. Von den Analysen wurden 132 in die Tabellen aufgenommen, indem noch etwa 16 zum Typus gehörige weggelassen wurden, weil sie teils nichts Interessantes boten, teils wahrscheinlich besser zum Serpentin zu stellen sind. Die aufzunehmenden Analysen wurden zum größten Teil auf Basis $O=10$ umgerechnet. Bei einer Anzahl derselben, speziell gewisser Mineralien, wurde auch der Summe $O + OH$ ein ganzzahliger Wert beigemessen, womit ein Ersatz O für OH , nicht aber umgekehrt unterstellt wird. In den Tabellen sind ferner die Kationen Y^{II} und Y^{III} mit Si , O und OH als eigentlicher Bestand der Schichten zusammengefaßt, während Ca mit Na , K und H_2O — an zweiter Stelle aufgeführt sind. Damit werden diese Kationen als sorbiert bzw. umtauschfähig angenommen oder entsprechend dem Bau der Glimmer als zwischen die Schichten inaktiv eingelagert. Dies soll nun nicht heißen, daß nicht auch gelegentlich Kationen der Gruppe Y sorbiert oder zeolithisch eingelagert vorkommen können; andererseits soll für Na und Ca nicht unbedingt die Möglichkeit ausgeschlossen werden, bis zu einem gewissen Umfang in die Y -Positionen der Schichten eintreten zu können. P. Niggli [15] hat beim Sericit von Albbruck für Na diese Substitution angenommen und so den übernormalen Na -Gehalt erklärt. Für die hier verrechneten Analysen ist eine solche Notwendigkeit nicht gegeben; die getroffene Anordnung dürfte in erster Annäherung den Tatsachen entsprechen.

3. Der Wassergehalt der Tonminerale und entsprechender Silikate.

Von den aufgenommenen 132 Analysen zeigen 45 bis um etwa 0,47 ($O=10$) zu hohe Zahlen für Si . Diese sind in Tabelle 1 mit den Nummern aus den Haupttabellen zusammengestellt. Man könnte an eine Beimengung von SiO_2 denken; die vielfach hervortretenden stöchiometrischen Beziehungen der Kationen zu Si sprechen jedoch dagegen. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß die Verrechnung des H_2O + als OH in diesen Fällen nicht der Wirklichkeit entspricht, sondern daß wesentliche Mengen in Molekülform H_2O vorhandenen Wassers im H_2O + miteingebracht sind. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß die beobachtete Unstimmigkeit besonders als Merkmal gewisser Mineralien auftritt. Von 6 Montmorillonitanalysen zeigen sie 4, von 6 Anauxitanalysen 5, von 12 Halloysitanalysen 6 und von 5 Analysen des Mn -Minerals Parsettensit 4 Analysen.

Tabelle 1.

An.	YII	YIII	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O	t H ₂ O- Best.
Montmorillonit									
3	,628	1,657	4,364	10,	4,212	,265	—	3,868	?
5	,425	2,070	4,450	10,	5,212	,176	—	—	100 ⁰
6	,438	2,141	4,410	10,	5,277	,166	—	—	100
8	,279	2,376	4,337	10,	5,488	,184	,077	4,222	110
Anauxit									
12	,012	2,488	4,262	10,	4,619	,032	—	1,099	110
16	,030	2,998	4,125	10,	5,611	,028	—	,240	?
14	—	2,915	4,233	10,	5,674	—	—	,464	?
13	,010	2,746	4,363	10,	6,099	—	,094	,164	?
15	,016	2,913	4,297	10,	6,226	,027	,057	,221	?
Halloysit									
35	,007	3,936	4,074	10,	8,646	,044	,431	4,747	400
36	—	4,232	4,146	10,	9,285	,007	—	2,642	100
37	—	4,261	4,165	10,	9,448	—	—	5,699	100
34	—	4,247	4,223	10,	9,634	—	—	5,449	100
33	,283	4,017	4,238	10,	9,642	,036	—	2,195	100
39	,207	4,415	4,321	10,	10,949	—	—	2,897	100
Allophan									
45	,399	7,971	4,176	10,	22,120	,121	,463	133,9	105
Nontronit									
50	,079	2,527	4,311	10,	5,464	,241	—	2,268	?
47	,431	2,284	4,458	10,	5,693	,075	—	,654	?
53	—	3,258	4,158	10,	6,401	—	—	5,416	110
Hisingerit									
58	,465	2,947	4,077	10,	6,078	—	—	4,704	?
57	1,322	2,607	4,468	10,	8,326	—	—	6,017	100
59	,762	3,576	4,235	10,	9,212	,109	—	2,382	?
Wolchonskoit									
70	,236	2,191	4,194	10,	4,864	,522	—	6,005	160
Vermikulit									
91	5,481	1,934	4,070	10,	13,064	,009	—	,638	105
92	5,459	2,149	4,039	10,	13,527	—	—	,619	105
Seladonit									
93	,670	,995	4,346	10,	2,405	,048	,594	1,503	100
96	,990	,979	4,213	10,	2,704	,048	,840	,339	100
95	1,342	1,108	4,110	10,	3,406	,108	,745	1,012	100
Stilpnomelan									
102	3,239	,946	4,368	10,	6,792	—	—	,730	110
Chlorophäit									
105	1,312	2,354	4,203	10,	6,924	,200	,014	4,543	?
Webskyit									
108	4,220	,891	4,185	10,	7,850	—	—	8,465	110
107	3,599	1,096	4,648	10,	9,090	—	—	8,962	110

Tabelle 1, Fortsetzung.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	t H ₂ O- Best.
Parsettensit									
117	3,363	,533	4,258	10,	5,520	—	,155	1,374	110 ⁰
120	1,920	1,619	4,227	10,	5,720	—	,118	1,130	110
119	3,393	,523	4,328	10,	6,039	,077	,212	1,391	110
118	3,543	,558	4,448	10,	6,671	—	,126	1,115	110
Deweylith									
121	3,523	,028	4,240	10,	4,210	,059	—	2,422	110
122	4,724	,139	4,251	10,	6,905	,025	—	3,046	?
123	5,554	,019	4,101	10,	7,109	2,301 ¹⁾	—	3,563	100
124	6,330	,062	4,284	10,	9,974	—	—	—	200
Numeait									
125	2,800	,027	4,251	10,	2,713	,014	—	—	?
127	3,584	,108	4,231	10,	4,408	—	—	2,797	100
129	3,964	,120	4,148	10,	4,879	—	—	2,970	100
128	3,759	,163	4,408	10,	5,637	—	—	2,739	100
131	5,049	,012	4,097	10,	6,521	—	—	3,151	100

Zum Verständnis muß man sich über die komplexe Natur des Wassers der hier studierten Mineralien im klaren sein. Dasselbe liegt vor einerseits als Hydroxylgruppe OH, andererseits als Molekül H₂O. Selbständige H-Ionen anzunehmen ist überflüssig, da dieselben stets mit O oder OH zu nicht dissoziationsfähigen Gruppen zusammen-treten müssen. Das Hydroxylwasser beginnt nach allen Erfahrungen erst über 100⁰ abzuspalten. Es ist jedoch irrig anzunehmen, daß diese Abspaltung an bestimmte Temperaturen gebunden sein muß, so daß eine entsprechend ausgedehnte Stufe der Entwässerungskurve auftreten müßte. Eine solche Art des Hydroxylabbaus (hydratische Entwässerung) tritt, soweit bekannt, beim Kaolin und Halloysit in aller Deutlichkeit auf und wird wohl auch anderwärts zu beobachten sein. Hingegen zeigt z. B. der von W. Noll [65] isobar entwässerte Nontronit von Tachau (An. 54) eine kontinuierliche Entwässerungskurve, woraus geschlossen wurde, daß alles H₂O als „Zeolithwasser“ vorhanden sei. Trotzdem erhält man, wenn das im Vakuum ab 110⁰ entweichende H₂O als OH verrechnet wird, für das Verhältnis Si : O sehr nahe 2 : 5. Man könnte nun allenfalls annehmen, daß im Hydroxyd-anteil des Nontronitschichtgitters nur jede zweite Anionenposition und zwar mit O besetzt sei, während in den vakanten Positionen H₂O-Dipole eingelagert seien; man müßte weiter annehmen, daß die letzteren

¹⁾ 2,530 CO₂.

schwerer, d. h. erst bei höheren Temperaturen zu entfernen seien als die sonst noch reichlich vorhandenen H_2O -Moleküle.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten die von H. Schwiersch [19] an synthetischem Böhmit $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ gewonnenen Ergebnisse. Von zwei auf verschiedenem Wege dargestellten Präparaten zeigte das grobkristalline typische hydratische Entwässerungskurve, während das hochdisperse, gelartige eine zeolithische Entwässerungskurve gab, die nur im Temperaturbereich der Hydratstufe des kristallinen Präparates eine undeutliche, leicht zu übersehende Stufe aufwies. Schwiersch weist auch auf den großen Einfluß der Versuchsbedingungen hin, was die z. T. sehr abweichenden Ergebnisse verschiedener Autoren erklärt.

Der Unterschied in der Korngröße allein vermag jedoch im Falle der Tonmineralien die Verschiedenheit der Entwässerungskurven nicht restlos zu erklären; denn sonst dürfte der nach H. Erdmannsdörffer [39] optisch isotrope Halloysit von Elbingerode (An. 35) kaum anders entwässern als der anisotrope Tachauer Nontronit. Ersterer zeigt hingegen typische hydratische Entwässerung [39]. Es müssen also Strukturunterschiede, vielleicht auch die Verschiedenheit der beteiligten Kationen mitverantwortlich sein. Hierüber läßt sich nichts sagen, bevor nicht ein systematisches Material über die Entwässerungsverhältnisse dieser Mineralien im Zusammenhang mit systematischen Kenntnissen der sonstigen Eigenschaften vorliegen.

Die Verhältnisse sind noch kompliziert durch die stets vorhandenen, meist reichlichen Mengen von H_2O -Molekülen, welche verschiedener Natur sein können:

1. Bei den dispersen Arten durch Kapillarkondensation zurückgehalten.

2. An den multipolaren Gitterebenen sorbiert bzw. als „Schwarmwasser“ (Hydrathülle) der sorbierten Kationen [21 und 2]. Als Zeolithwasser in Begleitung der zeolithisch eingelagerten Kationen. Zwischen den unter 2 genannten Bindungsarten dürfte ein prinzipieller Unterschied nicht bestehen, ebensowenig dürfte es zweckmäßig sein, prinzipiell zwischen sorbierten und zeolithisch eingelagerten Kationen zu unterscheiden. Erstere sind an Gitterbruchflächen, letztere in Hohlräumen des intakten Gitters, beide aber durch restliche Hauptvalenzen umtauschfähig festgehalten.

3. H_2O -Moleküle in stöchiometrischer Menge in bestimmten Positionen des Gitters: Kristallwasser.

Es wird vielleicht möglich sein, die Natur des Molekülwassers dieser Mineralien näher zu erkennen durch Anwendung von Methoden der Kolloidchemie und Bodenkunde.

Auf die genannten Arten eingelagertes H_2O zeigt herabgesetzten Dampfdruck. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß solches Wasser bei $100-110^\circ$ restlos entweicht, insonderheit wenn nicht Vorkehrungen hinsichtlich Herabsetzung des äußeren Dampfdruckes getroffen werden. So sind bei den in Tabelle 1 zusammengefaßten Analysen sehr wahrscheinlich Teile des Molekülwassergehalts beim $\text{H}_2\text{O}+$ geblieben und daher OH zu hoch errechnet worden. Gemäß dieser Annahme sind die betreffenden Analysen auf Basis $\text{Si} = 4$ umgerechnet worden, wobei ein Sauerstoffgehalt im Betrage 10 angenommen wurde; entsprechend den nach dem Kationenbestand dann noch verfügbaren $+$ -Valenzen wurde OH eingeführt. In dieser umgerechneten Form sind die Analysen in Tabelle 2—7 aufgenommen. Das übrigbleibende $\text{H}_2\text{O}+$ ist in Molekülzahlen H_2O dem $\text{H}_2\text{O}-$ zugezählt, jedoch seinem Betrag nach in der nachfolgenden Kolonne noch einmal selbständig aufgeführt. Es folgt wie in Tabelle 1 noch die Temperatur der betreffenden Wasserbestimmung.

Von den hierher gehörigen Montmorillonitanalysen 5 und 6 liegen folgende Entwässerungsdaten vor (L. 26):

Gew.-%	100°	200°	Rotglut	berechnet
5	16,45	3,53	5,22	5,95
6	16,02	3,43	5,45	6,45

An letzter Stelle sind diejenigen Prozentgehalte an Konstitutionswasser aufgeführt, welche gemäß der eben geschilderten Umrechnung vorhanden sein müßten. Demnach würden Teile des Hydroxylwassers bereits bei Temperaturen bis 200° abgehen, der Hauptteil jedoch ab 200° bis Rotglut. Das über 100° entweichende Molekülwasser (Rest des $\text{H}_2\text{O}+$ nach Abzug des erforderlichen OH) zeigt nun bei beiden Analysen mit großer Annäherung die Zahl 1. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß Kristallwasser vorhanden ist. Bemerkenswert die Zahl 1 auf 4 Si! Dies ist auch das Verhältnis von K : Si im Glimmer.

Von Interesse ist noch Calsows Analyse des Montmorillonit von Montmorillon, für welche eine isobare Entwässerungskurve vorliegt [32]. Entsprechend dem allgemeinen Vorgang wurde dem Calsow-schen Diagramm der H_2O -Gehalt bei 110° mit etwa 5,3 % entnommen und auf OH verrechnet. Auf Basis $\text{O} = 10$ gerechnet finden sich die Zahlen Tabelle 2 An. 4. Si bleibt merklich unter 4. Würde man entsprechend einem bei etwa 150° gelegenen deutlichen Knick der Kurve nur 3,5 % H_2O als OH verrechnen, so würden sich die Zahlen für Si und die übrigen Kationen weiter verkleinern; OH bliebe unter 2, dem Gehalt des Pyrophyllits. Rechnet man jedoch auf Basis $\text{Si} = 4$,

macht willkürlich $O = 10$ und fügt die zur Absättigung notwendigen OH bei, so erhält man folgende Zahlen:

Si	O	OH
4,	10,	3,956

$Si = OH = 4$, was einem häufigen noch zu besprechenden Verhältnis gleichkäme. Hierzu wären jedoch 7,68 % H_2O nötig, der Abbau des OH müßte im Vakuum bereits bei etwa $80^{\circ} C$ beginnen. Es kann jedoch eine weitgehende Substitution O für OH angenommen werden.

Unter den Anauxiten zeigt nur An. 17 verrechnet mit H_2O_{+400} richtige Werte. An. 13, 14 und 15 haben in der umgerechneten Form H_2O - nahe gleich 1! Auch die Halloysite geben ihr Molekülwasser z. T. schwer ab. Eine Reihe der Analysen ergab umgerechnet den Bestand des Kaolins, wodurch das Verfahren eine Stütze erhält. Bei An. 35 ist H_2O_{+400} als OH angesetzt worden. Trotzdem erscheint Si etwas zu hoch und ergibt die Umrechnung auf Basis $Si = 4$ bessere Übereinstimmung mit der Kaolinformel. Bei diesem Material entweichen im Bereich 100° — 400° nicht weniger als 2,5 % Wasser, welche zweifellos in Form H_2O anzunehmen sind [39].

Diese wenigen Beispiele mögen genügen zur Beleuchtung des grundverschiedenen Entwässerungsverhaltens dieser konstitutionell sicher nahe verwandten Mineralien. Manche von ihnen, wie der Tachauer Nontronit, geben ihr Konstitutionswasser ab etwa 110° kontinuierlich ab, andere wie Montmorillonit, Anauxit, Halloysit, ferner die Mg- und Ni-Mineralen Deweylith und Numeait, das Mn-Mineral Parsettensit geben bei Temperaturen über 110° noch beträchtliche Mengen in Form H_2O vorhandenen Wassers ab, wobei das Hydroxylwasser wohl oft erst bei höheren Temperaturen in hydratischer Stufe entweicht (Halloysit), zuweilen wohl aber auch teilweise kontinuierlich abgegeben wird (Montmorillonit).

4. Der chemische Aufbau.

In Tabelle 2—7 sind die Analysen nach ihrem Bestand an Kationen Y angeordnet, darunter die 45 Analysen der Tabelle 1 mit theoretischem OH. In jeder Tabelle ist die Anordnung nach gebräuchlichen, von den Autoren gegebenen Namen getroffen, im allgemeinen nach steigendem OH. Jedem Mineralnamen ist eine kurze Charakteristik des Kationenbestands und des Zustandes beigelegt, wobei der hergebrachte Ausdruck „amorph“ der Einfachheit halber Verwendung fand. In der Kolonne „Lit.“ steht die Nummer des betreffenden Zitats und eventuell die daselbst gebrauchte Bezeichnung der Analyse. Die H_2O -Gehalte sind nicht vergleichbar, da vielfach vorgetrocknete Proben zur Analyse kamen. Wie zu erwarten, haben die makrokristallinen Arten die geringeren Gehalte.

Tabelle 2. Al-Mineralien.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Pyrophyllitähnlich, faserig, doppelbr.											
I	,020	1,573	3,914	10,	,599	—	,181	—	—	?	64
Tonerdeseifenstein											
2	,311	1,309	4,072	10,	1,552	,197	,284	3,443	—	105	23
Montmorillonit, Lamellen, Fasern, doppelbr.											
3	,577	1,520	4,	10,	2,232	,243	—	4,367	,817	?	54
4	,250	2,265	3,752	10,	2,562	,082	—	3,018 ¹⁾	—	110 ²⁾	32
5	,382	1,861	4,	10,	2,664	,159	—	1,009 ³⁾	1,009	100	26a
6	,397	1,943	4,	10,	2,925	,151	—	,931 ³⁾	,931	100	26b
7	,106	2,080	4,024	10,	2,933	,076	,225	— ⁴⁾	—	100	26c
8	,258	2,192	4,	10,	3,501	,170	,071	4,674	,780	110	44
Malthazit											
9	,747	1,610	4,040	10,	2,551	,217	,124	5,136	—	105	23
Cimolit, amorph, erdig											
10	,120	2,877	3,306	10,141	1,859	,024 ⁴⁾	—	,703	—	100	36,11 ⁵⁾
11	,036	2,528	3,998	10,	3,736	,041	—	,639	—	?	82
Anauxit, kristallisiert											
12	,011	2,335	4,	10,	3,109	,030	—	1,645	,614	110	37
13	,009	2,600	4,	10,	3,933	—	,086	,980	,830	?	24,1 ₀
14	—	2,754	4,	10,	4,264	—	—	,989	,550	?	24,2
15	,015	2,711	4,	10,	4,266	,025	,053	,970	,764	?	70,1
16	,029	2,908	4,	10,	4,837	,027	—	,597	,304	?	70,2
17	,032	3,264	4,028	10,	6,001	,027	—	,333	—	400	82
Leverrierit, kristallisiert bis blättrig-faserig, doppelbr.											
18	—	3,774	3,509	11,349	2,651	—	—	—	—	?	61,7 ⁶⁾
19	,021	3,159	3,525	10,419	3,581	,069	,664	,691	—	110	80,3 ⁷⁾
20	,223	3,446	3,402	10,392	3,608	—	—	—	—	?	36 ⁸⁾
21	,053	2,990	3,709	10,376	3,624	,034	,347	2,207	—	?	61,4 ⁹⁾
22	,054	2,961	3,726	10,374	3,626	,034	,410	1,956	—	110	36,2 ⁹⁾
23	,116	2,546	3,947	10,321	3,679	,235	,206	3,323	—	?	61,3
24	,031	3,273	3,522	10,	4,071	—	,101	—	—	?	61,5
25	,021	2,930	3,984	10,323	4,677	,260	0,31	4,243	—	110	80,1
Ton											
26	,065	2,856	3,754	10,969	3,031	,279	,696	2,502	—	?	31,4
27	,054	2,922	3,648	10,749	3,251	,399	,477	2,615	—	?	31,3
Kaolin											
28	,146	3,292	3,795	10,	5,387	—	,034	,818	—	?	53
29	,013	3,637	3,996	10,	7,011	,014	,051	,142	—	100	36,50

1) Über H₂SO₄ vorgetr.

2) Vakuum.

3) Bei 100° vorgetr.

4) ,135 CO

5) Seitenzahlen weggelassen.

6) Batchelorit.

7) Ton.

8) Kryptotil.

9) Rektori

Tabelle 2, Fortsetzung.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Kaolinartige Substanz											
30	,013	3,422	3,264	10,355	3,645	,013	,895 ¹⁰⁾	,402	—	?	58
31	,039	4,860	3,097	10,046	7,954	,003	,992 ¹¹⁾	,035	—	?	58
Halloysit, amorph bis mikrokristallin											
32	,112 ¹²⁾	3,934	4,060	10,398	7,602	,102	,038	2,057	—	100	36, 28
33	,268 ¹³⁾	3,792	4,	10,	7,979	,034	—	2,635	,564	100	36, 27
34	—	4,024	4,	10,	8,071	—	—	5,688	,526	100	36, 8
35	,007	3,866	4,	10,	8,119	,044	,423	4,845	,185	400	39, II
36	—	4,085	4,	10,	8,266	,006	—	2,900	,350	100	36, 25
37	—	4,092	4,	10,	8,275	—	—	5,870	,397	100	36, 7
38	—	4,151	3,968	10,	8,502	,081	,019	3,541	—	400	62
39	,192 ¹⁴⁾	4,086	4,	10,	8,644	—	—	3,426	,745	100	45
40	—	4,270	3,981	10,	8,750	—	,014	1,042	—	108	63, 4
41	,029	4,371	4,023	10,	9,317	—	,045	,397	—	108	63, 2
42	,013	4,277	3,998	10,	9,337	,027	,432	5,217	—	105	39, I
43	—	5,461	3,740	10,	11,576	—	,238	,561	—	108	63, I
Allophan, amorph											
44	,256 ¹⁴⁾	5,884	4,015	10,	15,350	,561	—	11,046	—	110	56
45	,382	7,633	4,	10,	20,347	,116	,443	128,72	,42	105	23

Überblickt man die verschiedenen Tabellen, so findet man bei sehr wechselnder Belegung der Positionen Y immer wieder die gleiche Variation im Verhältnis Si:O:OH: isomorphe Beziehungen verknüpfen alle hier zusammengestellten Mineralien. Im übrigen lassen sich die wenigsten derselben auf ein einziges solches Verhältnis beziehen. Bei den meisten ist eine gewisse Variation im OH-Gehalt festzustellen, bei einzelnen variiert derselbe von 2—8 also vom OH des Pyrophyllits zu dem des Kaolins. Es sind dies insbesondere die Mineralien Nontronit, Saponit, Deweylith und Numeait. Im ganzen erhält man den Eindruck großer Schwankungen der Zusammensetzung und könnte vielfach tatsächlich an Gemenge silikatischer Komplexe vom Schichttypus mit Hydroxyden denken. Bei fast allen betrachteten Mineralien ist Si nur in geringem Umfang bis gar nicht durch Al substituiert. Dies gilt auch für diejenigen Mineralien, z. B. Glaukonit, welche K nicht umtauschfähig, sondern wahrscheinlich nach Art der Glimmer eingelagert enthalten. Nach P. Niggli [15] zeigen Glimmer niedriger Entstehungstemperatur häufig anormal hohe Si-Gehalte. Niggli bringt dies mit den hohen

¹⁰⁾ ,200 Li.¹¹⁾ ,930 Li.¹²⁾ ,086 Li.¹³⁾ ,215 Cu.¹⁴⁾ Cu.

Tabelle 3. Fe^{III}-Mineralien.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Nontronit, doppelbr.											
46	,714	1,681	3,622	10,	2,084	,392	,331	2,610	—	100	83
47	,387	2,050	4,	10,	3,059	,067	—	1,614	1,026	?	77
48	,173	2,230	3,941	10,	3,262	,222	,021	1,979	—	150	60
49	,030	2,304	4,013	10,	3,482	,233	—	2,549	—	?	76, I.
50	,074	2,345	4,	10,	3,628	,224	—	2,825	,721	?	76, II
51	,139	2,778	3,744	10,	3,959	,183	—	3,060	—	?	76, I.
52	—	2,954	3,993	10,158	4,842	,015	,292	3,883	—	250	36, 7
53	—	3,135	4,	10,	5,406	—	—	5,590	,378	110	69
54	,114	3,188	3,974	10,	5,680	—	—	4,386	—	110 ¹⁾	65
55	,037	3,904	4,019	10,	7,875	—	—	2,279	—	110	84
Stilpnochloran, kristallisiert											
56	,151	3,425	3,825	10,	6,383	,214	,046	3,819	—	110	48
Hisingerit, amorph											
57	1,184	2,335	4,	10,	5,371	—	—	6,427	1,040	100	36, 10
58	,456	2,892	4,	10,	5,590	—	—	4,801	,187	?	46
59	—	4,027	3,973	10,451	7,071	—	—	3,765	—	?	42
60	,719	3,377	4,	10,	7,778	,103	—	2,801	,560	?	75
Canbyit, kristallisiert											
61	,448	4,130	4,	11,635	6,410	,197	—	4,628	—	110	42

Tabelle 4. Verschiedene Mineralien mit überwiegend Y^{III}.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Glimmerähnliches, mikrokristallines Mineral											
62	,475	2,629 ²⁾	3,149	10,	2,459	,069	,623	,381	—	110	47
K, Glaukonit, amorph bis mikrokrist.											
63	,631	1,704	3,751	10,	2,348	,048	,851	— ³⁾	—	100	73, I
64	,411	1,980	3,638	10,	2,443	,046	1,045	1,097	—	110	40, I
65	,706	1,665	3,754	10,	2,480	,046	,967	,872	—	110	40, II
66	,323	1,775	3,931	10,	2,819	,139	,802	1,253	—	110	68 b
67	,549	1,912	3,784	10,	2,884	,069	,775	,903	—	110	40, IV
68	,838	1,597	3,991	10,	2,963	,044	,767	— ³⁾	—	100	73, 2
Verwitterter Orthit											
69	,956	2,526	3,993	10,	9,189	1,825 ⁴⁾	,136	,499	—	100	38, I.
Cr ^{III} , Wolchonskoit, amorph bis faserig, doppelbr.											
70	,225	2,089	4,	10,	3,717	,498	—	6,247	,519	160	55
71	1,165	2,485	3,765	10,	4,631	,261	—	5,283	—	160	25, I
72	,912	2,506	3,768	10,	4,992	,301	—	5,252	—	160	25, II

¹⁾ Vakuum. ²⁾ ,270 Ti. ³⁾ Bei 100° vorgetr. ⁴⁾ ,892 selt. Erden, Y, Th; dazu ,499 Co

Tabelle 5. Mg-Al-Mineralien.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O ₋	davon als H ₂ O ₊	t H ₂ O- Best.	Lit.
Saponit, feinblättrig bis faserig, doppelbr.											
73	2,734	1,088	3,258	10,	2,033	,103	,062	4,102	—	100	43, 17
74	2,392	,214	3,995	10,	2,298	,446	—	1,486	—	100	43, 1 ¹⁾
75	1,824	1,289	3,521	10,	2,869	,632	—	1,945	—	100	43, 2 ¹⁾
76	3,156	,759	3,725	10,043	3,957	,188	,175	3,943	—	?	66, 2
77	3,365	,779	3,890	10,211	4,789	,229	,132	4,232	—	?	66, 1
78	2,992	1,021	4,000	10,	5,601	,219	,118	4,463	—	100	43, 12
79	3,151	1,140	3,915	10,	5,960	,291	—	4,898	—	100	43, 23
80	3,256	1,170	3,959	10,	6,236	,191	—	4,350	—	100	43, 21
Griffithit, kristallisiert											
81	2,484	1,336	3,273	10,	2,698	,259	,114	3,388	—	110	59
Vermikulit, kristallisiert											
82	3,337	2,438	3,627	10,921	7,079	,214	—	3,991	—	105	34 ²⁾
83	3,574	2,607	3,488	10,911	7,089	—	—	4,027	—	110	34 ²⁾
84	3,872	2,023	3,699	10,669	7,331	0,20	—	2,801	—	130	81
85	4,430	1,623	3,669	10,425	7,575	—	—	2,132	—	105	34 ⁴⁾
86	4,263	1,926	3,501	10,324	7,676	—	—	1,669	—	105	34 ⁵⁾
87	4,429	1,787	3,471	10,091	7,909	—	—	,860	—	105	34 ⁶⁾
88	4,192	1,703	3,624	10,077	7,923	,045	—	—	—	100	74
89	4,590	2,315	2,977	10,023	7,977	—	—	,344	—	105	34 ⁷⁾
90	3,891	2,087	3,709	10,	8,966	,046	—	1,849	—	120	72
91	5,387	1,901	4,	10,	12,492	,009	—	,800	,173	105	34 ⁸⁾
92	5,406	2,128	4,	10,	13,196	—	—	,712	,099	105	34 ⁹⁾

Si-Gehalten der Ausgangsmaterialien in Zusammenhang. Das allgemeine Fehlen oder Zurücktreten der bezüglichen Substitution bei Mineralien verschiedensten Ursprungs läßt jedoch vermuten, daß bei den durchwegs anzunehmenden niedrigen Entstehungstemperaturen der Ersatz Al für Si stark eingeschränkt bis unmöglich ist. Niedrige Temperaturen scheinen einfache Bestände zu begünstigen, hohe Temperaturen mannigfaltige Substitutionen.

Bezüglich des Vorkommens und Betrages umtauschfähiger Kationen liegen nur wenige Daten vor. Weitgehende Umtauschfähigkeit der einwertigen Kationen und des Ca zeigen, soweit bekannt, Montmorillonit, Leveirrit, Nontronit. Stilpnochloran vermag Ca und Alkalien fast quantitativ auszutauschen; das gleiche gilt für Stilpnomelan bezüglich des K. Wahrscheinlich ist der Basenumtausch bei den betrachteten Mineralien weit verbreitet.

¹⁾ pag. 636. ²⁾ Protovermikulit. ³⁾ Kerrit. ⁴⁾ Lennilit 1. ⁵⁾ Lennilit 3.
⁶⁾ Hallit. ⁷⁾ pag. 248 A. ⁸⁾ Painterit B. ⁹⁾ Painterit C.

Tabelle 6.

Weitere Y-II Y-III-Mineralien.

An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Fe ^{III} , Mg, Fe ^{II} , K, Seladonit, amorph bis feinblättrig											
93	,617	,916	4,	10,	,617	,045	,547	2,182	,798	100	43, 24
94	,940	,929	4,	10,	1,557	,046	,798	,827	,505	100	43, 25
95	1,328	1,076	4,004	10,	2,752	,094	,659	1,279	—	100	43, 26
96	1,305	1,078	4,	10,	2,781	,105	,725	1,252	,267	100	43, 27
Fe ^{II} , Fe ^{III} , Stilpnomelan, kristallisiert											
97	2,059	1,153	3,774	10,	3,098	,081	,255	,483	—	?	41
98	2,114	1,298	3,890	10,159	3,841	,038	,405	,576	—	105	47
99	1,237	2,164	3,761	10,	4,010	—	—	1,744	—	105	79
100	1,943	1,574	3,794	10,	4,057	—	,333	,519	—	105	51
101	1,237	2,623	3,443	10,	4,352	—	,240	,864	—	110	78, 3
102	2,965	,966	4,	10,	4,529	—	—	1,512	,844	110	78, 2
Fe ^{III} , Mg, Chlorophäit, amorph											
103	1,646	1,768	3,610	10,202	3,798	,358	,407	8,732	—	105	33
104	1,788	1,845	3,873	10,	5,186	,290	—	6,895	—	100	43, 6
105	1,248	2,240	4,	10,	5,630	,191	,014	4,805	,481	?	67
106	1,756	2,189	3,696	10,	6,193	,566	,196	4,849	—	100	43, 7
Mg, Fe ^{III} , Webskyit, amorph											
107	3,098	,943	4,	10,	5,027	—	—	9,113	1,397	110	29 •
108	4,034	,852	4,	10,	6,627	—	—	8,532	,441	110	28
Al, Mg, Fe ^{II} , Delessit, faserig-schuppig, doppelbr.											
109	4,462	1,765	3,014	10,	6,442	,085	—	,851	—	100	43, 1
110	3,852	2,011	3,018	10,	6,132	,159	—	1,793	—	100	43, 2
111	4,029	2,013	3,047	10,	6,572	,145	—	1,537	—	100	43, 4
112	4,462	1,663	3,122	10,	7,041	,173	,293	1,150	—	100	43, 5
a	4,288	1,599	3,	10,	5,989	,167	,282	1,495	,390		
Fe ^{III} , Al, Mg, Hullit, dicht											
113	1,423	3,253	3,868	10,	9,007	,423	,085	2,686	—	100	43, 9
Fe ^{II} (Fe ^{III}), Mn ^{II} , Ekmannit, kristallisiert											
114	1,927	1,858	3,572	10,	4,108	,440 ¹⁾	—	,803	—	110	49
115	4,894	,138	3,862 ²⁾	10,590	4,818	,576 ³⁾	—	,040	—	110	50
Mn ^{II} (Mn ^{III}), Parsettensit, schuppig, doppelbr.											
116	2,517	,794	4,020	10,826	3,174	,585	,161	,424	—	110	52, 7
117	3,159	,500	4,	10,	3,967	—	,146	1,899	,609	110	52, 6
118	3,185	,501	4,	10,	3,988	—	,113	2,006	1,004	110	52, 4
119	3,135	,483	4,	10,	4,061	,072	,196	2,045	,759	110	52, 5
120	1,817	1,532	4,	10,	4,342	—	,111	1,604	,535	110	52, 8

¹⁾ 241 CO₃.²⁾ Si + Al = 4.³⁾ ,402 CO₃.

Tabelle 7.
Y^{II}-Mineralien.

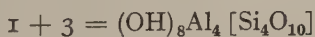
An.	Y ^{II}	Y ^{III}	Si	O	OH	Ca	Na, K	H ₂ O—	davon als H ₂ O+	t H ₂ O- Best.	Lit.
Mg, Deweylith, amorph bis mikrokristallin											
121	3,323	,027	4,	10,	2,837	,056	—	2,851	,567	110	57,
122	4,444	,131	4,	10,	5,316	,024	—	3,457	,591	?	71
123	5,419	,018	4,	10,	6,446	2,245 ¹⁾	—	3,722	,245	100	30
124	5,914	,058	4,	10,	8,000	—	—	,658 ²⁾	,658	200	35,1
Ni, Mg, Numeait, amorph bis mikrokristallin											
125	2,634	,026	4,	10,	1,371	,013	—	,591	,591	?	35,38
126	3,032	,307	3,922	10,	2,668	—	—	,194	—	100	27
127	3,389	,102	4,	10,	3,084	—	—	3,185	,541	100	35,23
128	3,411	,148	4,	10,	3,267	—	—	3,412	,926	100	35,9
129	3,822	,116	4,	10,	3,991	—	—	3,221	,357	100	35,14
130	4,173	,377	3,688	10,	4,227	—	—	2,588	—	100	35,28
131	4,930	,012	4,	10,	5,895	—	—	3,313	,236	100	35,25
132	4,389	,539	3,901	10,	6,002	—	—	3,106	—	100	35,20

Es soll nun zunächst theoretisch untersucht werden, welche Proportionen Si:OH sich ableiten lassen, wenn man verschieden gebaute molekulare Schichten in regelmäßiger Abwechslung die Tonmineralien aufbauend annimmt. Es ist dies ein Prinzip, welches erstmalig von de Lapparent für den Leverrierit herangezogen wurde, allerdings nicht in Form molekularer Verwachsung. Im folgenden ist als Kation Y stets Al eingeführt. Die Übertragung auf Y^{II}-Mineralien und gemischte Typen bietet keine Schwierigkeiten.

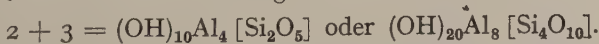
Bisher sind durch Strukturbestimmungen folgende hier in Betracht kommende zweidimensionale Schichtmoleküle erkannt worden:



Abwechselnd von Schicht 1 und 3 ergibt das Bauprinzip der Chlorite:



2 + 3 ergibt die Zusammensetzung:

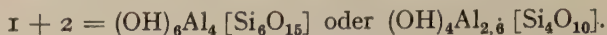


Diese Proportionen zeigt in ausgezeichnete Weise der Allophan An. 45; es besteht kein Hinderungsgrund, dieses einfache Bauprinzip für den Allophan anzunehmen.

¹⁾ 2,468 CO₂.

²⁾ bei 200° vorgetr.

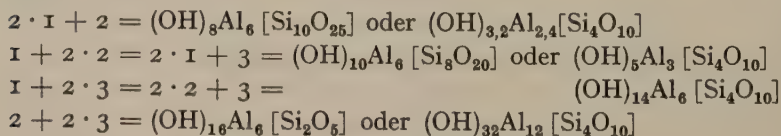
Die Kombination 1 + 2 ergibt die Zusammensetzung:



Diese Proportionen finden sich, wie die Tabellen zeigen, bei folgenden Mineralien verwirklicht: Anauxit 13, 14, 15; Leverrierit, Tone 19, 26, 27, ferner in ausgezeichnete Weise Stilpnomelan 98, 99, 100 und Parsettensit. Für den Stilpnomelan wurde seinerzeit ein chlorit-ähnlicher Aufbau aus Glimmerschichten und Hydroxydzwischen-schichten angenommen [7]; derselbe muß nunmehr zugunsten des soeben entwickelten einfacheren Prinzips verlassen werden. Der de Lapparentsche Aufbau des Leverrierit aus Muskovit und Kaolin würde erfordern, daß 0,6 Si durch Al ersetzt sei, ferner die Anwesenheit von 0,6 nicht umtauschfähigen Kaliums pro 4Si(Al). Die Zahlen für Si bewegen sich im Bereich 3,4—4; bezüglich der Alkalien und des Ca, die in recht wechselnden Mengen anwesend sind, sei auf eine Arbeit von B. C. Renick [17] verwiesen, welcher den Leverrierit für den Basenaustausch im Grundwasser gewisser Sedimente verantwortlich macht. Danach wären also die Alkalien und Ca umtauschfähig eingelagert und nicht in der Art, wie sie beim Glimmer vorliegen. Beim Leverrierit sind wechselnde bis beträchtliche Beträge O für OH substituiert.

Erwähnung verdient noch das von J. Jakob [52] entdeckte Mn-Silikat Parsettensit. Nach der Korrektur der OH-Zahlen zeigen die An. 117—119 in ausgezeichnete Weise die Proportionen des Aufbaus 1 + 2, wobei gleichzeitig H_2O die stöchiometrische Zahl 2 annimmt. J. Jakobs stöchiometrische Verhältnisse werden durch gegebene Aufrechnung nicht berührt; geben dieselben auch nicht Auskunft über die Konstitution, so offenbaren sie doch, wie viele andere Fälle stöchiometrischer Beziehungen, Feinheiten des bezüglichen Gitters, welchen nachzugehen durchaus lohnend sein dürfte.

Im folgenden seien noch die Formeln wiedergegeben, welche man erhält durch Kombination der Schichtmoleküle 1, 2 und 3 im Verhältnis 2 : 1:



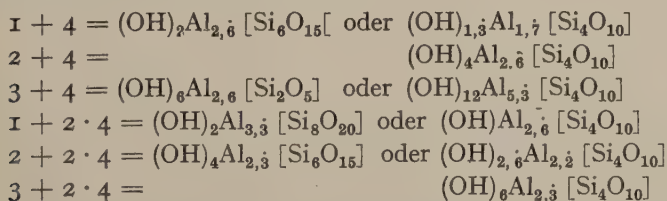
Der zuletzt genannten Formel $(2 + 2 \cdot 3)$ entsprechen wahrscheinlich die „amorphen“ Mineralien Kollyrit und Schrötterit [22]. Die beiden erstgenannten Proportionen finden sich mehrfach in den Tabellen ohne allerdings als bevorzugt in Erscheinung zu treten. So könnte man durch Kombination in verschiedenen Verhältnissen des Pyrophyllit- und Kaolinmoleküls mannigfaltige For-

meln mit sehr wechselnden OH-Gehalten ableiten. Ein regelmäßiger Aufbau dieser Art wird jedoch um so unwahrscheinlicher, je komplizierter das Verhältnis Pyrophyllit: Kaolin wird. Man würde dann schon besser an Verwachsungen beider Schichtmoleküle in regellosen Mengenverhältnissen denken und könnte damit recht gut die Mannigfaltigkeit beispielsweise der Mineralien Nontronit, Saponit, Deweylith und Numeait erfassen.

Nun treten aber zweifellos gewisse ganzzahlige Verhältnisse mit genügender Deutlichkeit heraus. So $(\text{OH})_3$ bei Montmorillonit 6 und 7, Anauxit 12, Nontronit 47 und sonst gelegentlich, ferner $(\text{OH})_6$ bei Anauxit 17, Stilpnochloran, Numeait 132 und angenähert bei den Delessiten; schließlich scheint noch $(\text{OH})_9$: Si_4 vorzukommen. Auch OH-Zahlen unter 2 kommen, wenn auch selten, vor, bei gleichzeitigem gesicherten Auftreten des Komplexes $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. So beim pyrophyllit-ähnlichen Mineral 1 und beim Seladonit 93 die Zahl 0,5—0,6; bei Tonerdeseisenstein 2 und beim Seladonit 94 die Zahl 1,5; beim Numeait Nr. 125 die Zahl 1,3. Dies führt zum Aufsuchen OH-armen silikatischer Schichtkomplexe. Man erhält solche durch Einführung selbständiger zweidimensionaler Schichten $\infty[\text{Si}_2\text{O}_5]$, wie sie, wenn auch mit anderer Symmetrie, beispielsweise beim Apophyllit vorliegen. Die Ladung dieses Anions etwa durch Al abgesättigt erhält man:



Durch Anwendung des Prinzips regelmäßigen Abwechsels verschiedener Schichtmoleküle erhält man:



Kombination 2 + 4 gibt summarisch den Bestand von 1 + 2. Röntgenuntersuchungen werden zwischen beiden Möglichkeiten entscheiden. Die Tatsache des Auftretens von 1 H_2O auf 4 Si bei Anauxiten und 2 H_2O beim Parsettsit spricht bei diesen Mineralien für den Aufbau 2 + 4. Kombination 3 + 4 ist vielleicht beim Painterit von Middletown An. 91 und 92 verwirklicht. Baueinheit 2 · 4 könnte man als einheitliche Schicht vorstellen: zwei Netze $\infty[\text{Si}_2\text{O}_5]$ mit gegeneinander gewendeten Tetraederspitzen verbunden durch nach beiden Seiten absättigende Al-Ionen; gewissermaßen eine Pyrophyllitschicht nach vollständiger Entfernung des Hydroxydanteils.

Denkt man an ein Hydrargillitnetz beiderseits symmetrisch Komplex 4 angelagert, so erhält man Kombination 3 + 2 · 4 als ein-

heitliche komplexe Schicht. Durch entsprechende Überbelegung des Hydrargillitnetzes bei gleichzeitigen Vakanzen in den angelagerten Netzen könnte das Ganze hauptvalenzmäßig verkettet sein. Hier müssen

3 O	die Analysen F. Heddles schottischer Delessite er-
1,5 Si, 0,5 Al	wähnt werden [43]: Dieselben führen angenähert auf
1 Mg, 2 O	die Formel $(\text{OH})_6\text{Mg}_4\text{Al} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Die Pro-
3 OH	portionen der Analysen werden besser, wenn man auf
2 Mg, 1 Al	Basis $\text{Si} = 3$ rechnet, $\text{O} = 10$ setzt und OH entspre-
3 OH	chend korrigiert, wie dies für An. 112 unter a ge-
1 Mg, 2 O	schehen ist. Unter Verwendung der vorhin entwickelten
1,5 Si, 0,5 Al	komplexen Schicht $3 + 2 \cdot 4$ ergibt sich nebenstehende
3 O	Folge von Atomlagen.

Schichtmolekül $3 + 2 \cdot 4$ in regelmäßiger Ab-
wechslung mit $2 \cdot 4$ ergibt den Bestand:



Dieser pyrophyllitähnliche Aufbau kann vielleicht mit den von Hofmann, Endell und Wilm gefundenen Röntgendaten des Montmorillonits in Einklang gebracht werden. Er hätte den Vorteil, dem tatsächlichen chemischen Bestand des Montmorillonits besser gerecht zu werden als die Pyrophyllitformel. Die Gruppe $(\text{OH})_3$ an Stelle von $(\text{OH})_2$ wird auch durch Tsurumi Shizuo [20] für den Lepidomelan von Ishikawa auf Grund thermischer Untersuchung angenommen.

So könnte man durch weitere einfache Kombinationen der einfachen und komplexen Schichtmoleküle noch manche bei den Analysen auftretende Verhältnisse zu erklären suchen.

Es muß nun noch kurz auf Mehrels Halloysitstruktur [13] eingegangen werden. Dieselbe unterstellt das Vorkommen von Netzen $\text{H}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] = (\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_3$, welche in Wechsellagerung mit Hydrargillitnetzen auftreten sollen. Hofmann, Endell und Wilm [6] fanden, daß Halloysit bis 50° kontinuierlich etwa $2 \text{H}_2\text{O}$ auf 2 Si abgibt, welche nach denselben mit Rücksicht auf das spezifische Gewicht vorher im Gitter gebunden sind. Nach Mehmel ist dies in dem soeben skizzierten Aufbau verwirklicht. Bei etwa 50° erfolgt zwischen Netz $(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_3$ und Hydrargillitnetz $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ eine Reaktion unter Abspaltung von $2 \text{H}_2\text{O}$, wodurch beide Netze über O-Brückenatome hauptvalenzmäßig aneinandergekettet werden. Die neuentstehende Struktur, dem Bestand nach Kaolin, wird von Mehmel als Meta-halloysit bezeichnet, während Hofmann, Endell und Wilm sie mit Kaolin identifizieren. Es ist zu erwägen, ob bei so niedrigen Temperaturen die beschriebene Reaktion zwischen neutralen Komplexen möglich ist, oder ob nicht die Annahme einer Bindung des

Wassers als Kristallwasser größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Auch der Austritt des letzteren kann das gefundene Schwinden des Identitätsabstandes verursachen. Die hier verrechneten Analysen geben keinen Anhalt für die Existenz des von Mehmel eingeführten Netzes; bei den 45 Analysen der Tabelle 1 ist das überschüssige H_2O stets zu niedrig, um einer bezüglichen zwischenschichtlichen Reaktion zugehören.

Besondere Erwähnung verdienen noch die unter Vermikulit zusammengefaßten Analysen: alle führen auf den OH-Gehalt des Kaolins bzw. Chlorits, wobei bis 1(OH) durch O ersetzt ist; ferner sind wechselnde Mengen bis etwa 0,5 Si durch Al substituiert. Die Analysen 82—89 sind nach steigendem OH, d. h. nach abnehmendem Ersatz O für OH angeordnet. Man erkennt, daß in gleichem Sinne Mg zunimmt, während das dem Hydroxydanteil zugehörige Al abnimmt. Dies ist ein schönes Beispiel für die Paulingsche Valenzregel: Der durchschnittlich geringeren Anionenvalenz im Hydroxydanteil entspricht die durchschnittlich geringere Valenz der zugehörigen Kationen.

5. Schlufs und Ausblick.

Rund 190 Analysen wasserreicher Silikate des Al und isomorpher Kationen, großenteils mikrokristalliner bis optisch isotroper Verwitterungsmineralien wurden speziell im Hinblick auf Ermittlung des Verhältnisses Si : O verrechnet. Rund 150 derselben führten auf die Proportion Si : O = 2 : 5, welche für Silikatschichtstrukturen charakteristisch ist. Dieser Strukturtyp scheint also bei den „amorphen“ und mikrokristallinen Mineralien des äußeren Kreislaufs weit verbreitet. Charakteristisch ist der geringe Umfang der Substitution Al für Si: niedrige Temperaturen scheinen dieselbe einzuschränken und einfache Bestände zu begünstigen. Die Mineralien, speziell die „amorphen“, enthalten neben wechselnden Beträgen von OH wesentliche bis beträchtliche Wassermengen in Form H_2O . Im übrigen sind die Entwässerungsverhältnisse kompliziert und ungenügend bekannt. Die Proportionen der meisten Mineralien zeigen eine gewisse Variation des Bestandes, zuweilen variiert derselbe in weiten Grenzen. Im übrigen findet sich bei sehr wechselndem Bestand an Kationen Y immer wieder die gleiche Variation des Verhältnisses Si : O : OH, woraus auf Isomorphie geschlossen werden kann. Es wurde versucht, die Variation dieses Verhältnisses durch einfache Kombinationen verschiedener silikatischer und auch hydroxydischer Schichtmoleküle zu erklären, welche in regelmäßiger Abwechslung, wie etwa beim Paulingschen Chloritmodell, angenommen wurden. Es müssen jedoch vorläufig auch Verwachsungen bzw. Gemenge solcher Schichten in regellosen oder komplizierten Mengenverhältnissen angenommen werden.

Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, das vielfach lückenhafte und unvollkommene Analysenmaterial dieser Mineralien durch eine Reihe neuer Analysen zu ergänzen. Hierbei wird methodisch zu fordern sein: 1. Homogenes Material. 2. Vollständigkeit der Analysen. 3. Quantitative Bestimmung der umtauschfähig eingelagerten Kationen. 4. Genaue und vergleichende Ermittlung des Entwässerungsverhaltens. 5. Beurteilung des H_2O -Gehalts nach kolloidchemischen Methoden.

Das Ziel ist, zu einer abklärenden Systematik dieser Silikate vom Schichttypus zu gelangen und zur Abgrenzung gegenüber Glimmer, Chlorit und Serpentin.

Literaturverzeichnis.

a) Allgemeines.

(1) Endell, K., Hofmann, U. u. Wilm, D., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 14, 407, 1933. — (2) Endell u. Vageler, P., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 13, 377, 1932. — (3) Gruner, J. W., Z. f. Krist. 83, 75, 394, 1932; 85, 345, 1933. — (4) Derselbe, Z. f. Krist. 88, 412, 1934. — (5) Hofmann, U., Endell, K. u. Wilm, D., Z. f. Krist. 86, 340, 1933. — (6) Dieselben, Angew. Chem. 47, 539, 1934. — (7) Holzner, J., Cbl. f. Min. 1934, A. 299. — (8) Jackson, W. W. u. West, J., Z. f. Krist. 76, 211, 1930; 85, 160, 1933. — (9) Köttgen, P., Jahrb. d. preuß. geol. Landesanst. 42, 626, 1921. — (10) Lapparent, J. de, Ref. N. Jahrb. f. Min. 1934, 1, 466. — (11.) Marshall, C. E., Z. f. Krist. 90, 8, 1935. — (12) McMurchy, R. C., Z. f. Krist. 88, 420, 1934. — (13) Mehmel, M., Z. f. Krist. 90, 35, 1935. — (14) Nagelschmidt, G., Z. f. Krist. 87, 120, 1934. — (15) Niggli, P., Schweiz. min. petr. Mitt. 13, 84, 1933. — (16) Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 123, 578, 1930. — (17) Renick, B. C., Ref. N. Jahrb. f. Min. A. 1926, 1, 191. — (18) Roß, C. S. u. Kerr, P. F., Ref. N. Jahrb. f. Min. 1932, 1, 441. — (19) Schwiensch, H., Chem. d. Erde 8, 252, 1933. — (20) Tsu-rumi, Shizuo, Ref. N. Jahrb. f. Min. 1934, 1, 372. — (21) Vageler, P., Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin 1932. — (22) Wherry, E. T., The Amer. Miner. 10, 140, 1925.

b) Analysen.

(23) Aarnio, B., Cbl. f. Min. 1914, 69. — (24) Allen, V. T., Ref. N. Jahrb. f. Min. 1929, 1, 365. — (25) Angel, F., Z. f. Krist. 52, 568, 1913. — (26) Azéma, Ref. N. Jahrb. f. Min. 1915, 2, 309. — (27) Bachmann, J. A., Ref. Z. f. Krist. 17, 400, 1890. — (28) Brauns, R., N. Jahrb. f. Min. Beil. 5, 318, 1887. — (29) Derselbe, Z. Dtsch. geol. Ges. 40, 465, 1888. — (30) Buckowsky, A., Ref. Z. f. Krist. 45, 403, 1908. — (31) Caillère, S., Ref. N. Jahrb. f. Min. 1934, 1, 467. — (32) Calsow, G., Chem. d. Erde 1926, 2, 415. — (33) Campbell, R. u. Lunn, J. W., Ref. N. Jahrb. f. Min. 1927, 2, A, 275. — (34) Clarke, F. W. u. Schneider, E. A., Amer. J. Sci. 42, 242, 1891. — (35) Doelter, C., Handb. d. Mineralchem. 2, 1, 1914. — (36) Derselbe, Handb. d. Mineralchem. 2, 2, 1917. — (37) Dittler, E. u. Hirsch, J. E., Min. petr. Mitt. 36, 85, 1925. — (38) Engström, Nils, Ref. Z. f. Krist. 3, 197, 1879. — (39) Erdmannsdörffer, O. H., Chem. d. Erde 5, 97, 1930. — (40) Glinka, K., Ref. Z. f. Krist. 30, 390, 1899. — (41) Grout,

- F. F. u. Thiel, G. A., *The Amer. Miner.* 9, 228, 1924. — (42) Hawkins, A. C. u. Shannon, E. V., *The Amer. Miner.* 9, 1, 1924. — (43) Heddle, F., *Ref. Z. f. Krist.* 5, 634, 1881. — (44) Heide, F., *Chem. d. Erde* 3, 91, 1927. — (45) Helmhaecker, R., *Min. petr. Mitt.* 2, 236, 1880. — (46) Hewett, D. F. u. Schaller, W. T., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1926, 2 A, 327. — (47) Holzner, J., *N. Jahrb. f. Min. Beil.Bd.* 66 A, 213, 1933. — (48) Derselbe, *Cbl. f. Min.* 1934 A, 250. — (49) Jakob, J., *Schweiz. min. petr. Mitt.* 3, 237, 1923. — (50) Derselbe, *Ebenda* 4, 51, 1924. — (51) Derselbe, *Ebenda* 7, 311, 1927. — (52) Derselbe, *Ebenda* 13, 27, 1933. — (53) Kalcetzinsky, Al. v., *Ref. Z. f. Krist.* 48, 446, 1911. — (54) Kerr, P. F., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1932, 1, 446. — (55) Krotow, P., *Ref. Z. f. Krist.* 39, 609, 1903. — (56) Kurbatow, S. M., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1927, 2 A, 279. — (57) Kurbatow, J. D., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1928, 2, 292. — (58) Landes, K. K., *The Amer. Miner.* 10, 355, 1925. — (59) Larsen, E. S. u. Steiger, G., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1920, 270. — (60) Dieselben, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1928, 1, 289. — (61) Larsen, E. S. u. Wherry, E. T., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1926, 2 A, 63. — (62) Dieselben, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1926, 2 A, 327. — (63) Meulen, P. A. v. d., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1923, 1, 353. — (64) Morozewicz, J., *Min. petr. Mitt.* 22, 97, 1903. — (65) Noll, W., *Chem. d. Erde* 5, 375, 1930. — (66) Palache, Ch. u. Vassar, H. E., *The Amer. Miner.* 10, 412, 1925. — (67) Peacock, M. A. u. Fuller, R. E., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1929, 1, 361. — (68) Pilipenko, P. P., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1927, 2 A, 183. — (69) Pondal, J. P., *Ref. Min. petr. Mitt.* 44, 365, 1933. — (70) Ross, C. S. u. Foshag, W. F., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1929, 1, 366. — (71) Ross, C. S. u. Shannon, E. V., *The Amer. Miner.* 10, 444, 1925. — (72) Dieselben, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1927, 2 A, 266. — (73) Sahlbom, N., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1919, 156. — (74) Schrauf, A., *Z. f. Krist.* 6, 351, 1882. — (75) Schwartz, G. M., *The Amer. Miner.* 9, 141, 1924. — (76) Serdiuchenko, D., *Cbl. f. Min.* 1929, A 47. — (77) Serdiuchenko, D. u. Iskül, E., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1935, 1, 59. — (78) Shannon, E. V., *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1924, 2, 178. — (79) Derselbe, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1926, 2 A, 81. — (80) Derselbe, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1926, 2 A, 323. — (81) Derselbe, *Ref. N. Jahrb. f. Min.* 1929, 1, 134. — (82) Smirnof, W. P., *Z. f. Krist.* 43, 338, 1907. — (83) Stadlinger, H., *Ref. Z. f. Krist.* 35, 314, 1902. — (84) Weinschenk, E., *Z. f. Krist.* 28, 156, 1897.

Institut f. Mineralogie u. Petrographie,
Gießen, März 1935.

Erzmikroskopische Untersuchung des Kupfererzvorkommens von Nieder-Marsberg (Westfalen)*.

Von Friedrich Schwake.

Mit 20 Abbildungen im Text.

Inhalt: A. Geologische Verhältnisse S. 486. B. Spezielle Untersuchung des Lagerstätteninhalts S. 489. I. Überblick über die vorhandenen Komponenten S. 489. II. Primäre Mineralfolge S. 489. a) Pyrit-Markasit S. 489. b) Lamellarer und rhombischer Kupferglanz S. 491. c) Covellin S. 497. d) Bornit S. 498. e) Kupferkies S. 500. f) Bleiglanz S. 503. g) Zinkblende S. 504. h) Fahlerz S. 504. i) Famatinit S. 505. III. Sekundäre Mineralfolge S. 505. a) Oxydation S. 505. 1. Malachit und Kupferlasur S. 505. 2. Rotkupfererz S. 506. 3. Ziegelerz S. 507. 4. Tenorit S. 507. b) Zementation S. 507. 1. Gediegen Kupfer S. 507. 2. Gediegen Silber S. 508. 3. Bornit S. 508. 4. Kupferglanz S. 511. 5. Kupferkies S. 512. 6. Covellin S. 513. 7. Pyrit S. 514. C. Beziehungen zwischen Nebengestein und Lagerstätte S. 514. D. Teufenunterschiede S. 519. E. Genesis der Lagerstätte S. 521. F. Stellung in der Lagerstättensystematik S. 525. G. Zusammenfassung S. 526. Literaturverzeichnis S. 526.

A. Geologische Verhältnisse.

Die erste umfassende geologische Beschreibung des Nieder-Marsberger Kupfererzvorkommens mit Hinweisen auf die Mineralführung geht auf Boden [8] zurück; in jüngster Zeit folgen die Arbeiten von Handzik [17] und Paeckelmann [38]. Die geologischen Verhältnisse des Marsberger Grubengebietes nach Paeckelmann mögen zur Einführung kurz geschildert werden.

Marsberg liegt unmittelbar am Ostrande des Rheinisch-westfälischen Schiefergebirges. Das Zechsteinmeer fand hier seine westliche Begrenzung; nur in einigen Tälern konnte es in den stark gefalteten paläozoischen Gebirgsumpf westlich der Diemel eindringen, über Kulm und Devon transgredierend. Die im Grubengebiet Marsbergs auftretenden Schichten zeigen folgende stratigraphische Gliederung:

Trias	Unterer Buntsandstein	
Perm	Oberer	} Zechstein
	Mittlerer	
	Unterer	

*) Erschienen als Dissertation der Pr. Bergakademie Clausthal.

Diskordanz		
Karbon	Kulm-Tonschiefer	} Unter-Karbon
	Kulm-Posidonienschiefer	
	„Kieselkalke“ des Kulm	
	Kieselschiefer des Kulm	
	Kieselige Schiefer und Alaunschiefer	
Devon	Dasbergsschichten	} Oberes Devon
	Hembergsschichten	

Der Übergang vom Devon zum Karbon vollzieht sich ganz allmählich: die Dasbergsschichten, welche von den Bergleuten als „Liegender Tonschiefer“ bezeichnet werden, gehen in eine Wechsellagerung von kieseligen Schiefen und Alaunschiefern über. Für die Bildung von Kupfersulfaten spielen diese Alaunschiefer eine wichtige Rolle.

Von maßgebender Bedeutung für den Marsberger Bergbau sind die über den kieseligen Schiefen lagernden, 80—90 m mächtigen Kieselschiefer; sie sind die Hauptträger der Kupfererze. Über ihnen liegt ein hellgrauer, vielfach durch Eisengehalt rötlich gefärbter Schichtenkomplex, der bis vor kurzem als heller Kieselschiefer bezeichnet wurde. Paeckelmann nennt dieses Gestein „Kieselkalk“, der sich von den Lyditen durch seinen Kalkgehalt und seine Kohlenstoffarmut unterscheidet. Verf. hat auf Grund letzterer Schilderung ein aus 30 Dünnschliffen bestehendes Profil aus dem Tagebau der Grube Mina untersucht. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß Kalkspat neben Quarz vorhanden ist und beide Komponenten in wechselndem Mengenverhältnis zueinander stehen.

Einzelne Bänke erwiesen sich dagegen als vollkommen kalkfrei und bestanden vorwiegend aus etwas Quarz, toniger Substanz und Glimmerschüppchen; andere hingegen führten fast nur Kalk. Chalcedonsphärolithe, vielleicht Radiolarien, können in einzelnen Partien gehäuft sein.

Für die genetische Deutung dieser Schichten bestehen zwei Möglichkeiten. Es kann sich

1. um nachträgliche Verkieselung einer Kalkablagerung handeln,
2. um ein Karbonatgestein, dem in wechselnden Mengen bereits primär Quarz beigemengt war.

Anzeichen, welche die Annahme einer Verkieselung gerechtfertigt erscheinen lassen, wurden nicht mit Sicherheit gefunden. Nach Paeckelmanns Beschreibung scheint dieser die fraglichen Schichten als kalkhaltigen Kieselschiefer aufzufassen. Nach den Schliffen des Verf. wechselt aber das Mengenverhältnis Kieselsäure:Kalk gelegentlich stark, so daß kieselsäurereiche Kalke entstehen.

Die Kulm-Posidonienschiefer besitzen nur etwa 10 m Mächtigkeit und gehen in die Kulm-Tonschiefer über, welche durch den Beuststollen bei Marsberg besonders gut aufgeschlossen sind.

Die Zechsteinformation ist in allen ihren Abteilungen entwickelt, doch macht eine systematische Gliederung insofern Schwierigkeiten, als man es hier mit den westlichen Ausläufern des Zechsteinmeeres zu tun hat, welches als eine schmale Zunge in das Gebiet eingriff. Bei Einbruch des Meeres war die Faltung des Kulm bereits vorhanden; daher finden sich die Schichten des Unteren Zechsteins nur in den Mulden des Kulm vor.

Sehr häufig treten aber auch in der Aufeinanderfolge der Zechsteinschichten große Lücken auf. Am Jittenberg fehlt der Untere Zechstein gänzlich, desgleichen am Kohlhagen, wo auf den Kulm die Schaumkalke des Mittleren Zechsteins folgen. Im Südosten des Bilsteins lagern auf den Kulmschichten bituminöse,

kupfererzführende Mergelschiefer und darüber die Stinkkalke. Diese Kupferletten, welche in der Genesis eine bedeutende Rolle spielen, sind nur eine lokale Bildung.

Die ursprünglich horizontalen Ablagerungen des Devons und Kulm wurden im Mittelkarbon zu Sätteln und Mulden aufgefaltet. Die Sattelachsen verlaufen von SO-OSO nach NW-WNW. Zusammenfassend werden von Paeckelmann folgende Sättel und Mulden von Norden nach Süden unterschieden: Giershagener Sattel — Priesterberg-Sattel — Wiemecke-Sattel — Obermarsberger Mulde — Mina-Sattel — Mehmecke-Mulde — Oskar-Sattel — Bilsteiner Mulde — Buddenturm-Sattel — Diemeltal-Mulde.

Die Zechsteinschichten selbst waren nur geringen Störungen unterworfen und lagern daher fast waagrecht mit einer geringen östlichen Neigung. Die die Zechsteindecke durchsetzenden Spalten sind bis in die devonischen Schichten zu verfolgen. Folgende Störungen lassen sich unterscheiden:

1. Überschiebungen und Blattverschiebungen im Mittelkarbon,
2. Quer- und Längsstörungen vor Ablagerung des Zechsteins,
3. Störungen nach der Ablagerung des Zechsteins.

Die Marsberger Lagerstätte ist durch 3 Gruben aufgeschlossen: Mina, Oskar und Friederike.

Die Baue der Grube Mina liegen im Mina-Sattel, der vom Glindetal unter Obermarsberg durchgehend, am Kuhwege wieder beobachtet werden kann. Der Nordflügel wird durch Oberdevonschiefer, der Südflügel durch Kiesel-schiefer gebildet. Senkrecht auf der im Sattelnern verlaufenden erzführenden Mina-Sattelkluft (Längskluft) stehen vier Querklüfte von wechselndem Einfallen. Außer diesen treten noch unzählige kleinere auf, welche aber nur von untergeordneter Bedeutung sind.

Die 1929 stillgelegte Grube Oskar baute im südwestlichen Teil des Jittenberges in der Mehmecke-Mulde und im Oskar-Sattel. Im Gegensatz zur Grube Mina spielten größere Querklüfte keine wesentliche Rolle. Die Abbaue zogen sich längs der Überschiebung der „Stufenkammerkluft“ entlang.

Von weit größerer Wichtigkeit für den Marsberger Bergbau ist die seit einigen Jahren wieder in Betrieb genommene Grube Friederike. Sie liegt zwischen der Straße Marsberg—Hespringhausen und der Höhe 355,1, etwa 1½ km südlich des Ohmberges.

Der erste Bergbau auf Marsberger Kupfererze ging in der „alten Friederike“ um, wo im Gegensatz zu den beiden anderen Gruben im Zechsteinkalk des Unteren Zechsteins ein kupferführender Horizont, das Kupferlettenflöz, auftritt, welcher die tektonisch zum Oskar-Sattel gehörenden Kiesel-schiefer überlagert. Das Kupferlettenflöz hat mitunter eine beträchtliche horizontale Verbreitung; oftmals keilt es jedoch bald wieder aus. Der reichste Kupfergehalt war auf die oberen und unteren Partien beschränkt. Drei Rücken, von denen der erste und dritte ungefähr im Streichen der Sattelachse verlaufen, der zweite diese jedoch in Nord—Süd-Richtung durchsetzt, haben das Flöz in mehrere „Flözpartien“ verworfen, welche in der Bergrevierbeschreibung [3] eingehend geschildert werden. Von besonderer Bedeutung ist, daß sie nicht durchgehend kupfererzführend waren; der zweite Rücken ist am erzeichsten gewesen. Der dritte Rücken war durchgehend erzarm, nur stellenweise traten spärliche Kupfererze auf. In östlicher Richtung durchschneidet er den Sattelnern des Oskar-Sattels, in welchem das Erzlager der „neuen Friederike“ mit 50 m Breite und 40 m Mächtigkeit liegt. Außer dieser Hauptkluft hat man im Norden noch zwei Klüfte

angefahren, und z. T. schon abgebaut, welche zu ihr parallel verlaufen. Ob ein Zusammenhang mit dem zweiten Rücken besteht, konnte noch nicht festgestellt werden. Möglich ist jedoch, daß sie sich mit dem dritten Rücken scharen.

B. Spezielle Untersuchung des Lagerstätteninhalts.

I. Überblick über die vorhandenen Komponenten.

An der Ausfüllung der Lagerstätte ist eine Reihe von Mineralien beteiligt, welche in zwei Mineralbildungsfolgen unterteilt werden können. Die erste Mineralfolge umfaßt folgende Komponenten: Pyrit-Markasit, lamellarer und rhombischer Kupferglanz, Covellin, Bornit, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerz, Famatinit?, Quarz, Kalkspat.

Während und nach der Bildung dieser Mineralien begann die zweite Mineralbildung teils durch Oxydation, teils durch Zementation bedingt. Die hierher gehörenden Mineralien sind: Malachit, Kupferlasur, Rotkupfererz, Ziegelerz, Kupferschwärze, Brauneisen, Gips, gediegen Kupfer, gediegen Silber, Bornit, Kupferglanz, Kupferkies, Covellin, Pyrit.

Zu der dritten Mineralbildungsperiode gehören die im Laufe der Jahre auf Klüften, Hohlräumen, in auflässigen Strecken usw. entstandenen Vitriole Chalkanthit, Bittersalz und verschiedene Kupfer-Eisensulfate; sie werden in der folgenden Arbeit nicht besonders berücksichtigt.

II. Primäre Mineralfolge.

a). Pyrit-Markasit. Von den an den Spaltenfüllungen beteiligten Eisenbisulfiden ist die ältere Generation in größerer Menge vorhanden, und zwar besteht sie vorwiegend aus Pyrit, dem gelegentlich etwas Markasit beigemengt ist. Er tritt als Bindemittel scharfkantiger Kieselieferbruchstücke auf oder dringt in größere und kleinere Spältchen ein.

Der Markasit ist dabei in rundlichen, länglichen, bisweilen auch idiomorph begrenzten Körnern vorhanden; er kommt auch in den Kupfererzen für sich allein vor.

Das Altersverhältnis zwischen Pyrit und Markasit ist nicht mit Bestimmtheit festzulegen, da sowohl Pyrit gegen Markasit, wie auch Markasit gegen Pyrit idiomorph begrenzt sein kann. Andererseits findet man beide auch nebeneinander in einer Weise, die nach den Strukturbildern für eine Bildung aus Gelen spricht.

Die Tatsache, daß hiernach Pyrit und Markasit nahezu gleichaltrig nebeneinander vorliegen, gibt genetisch einen wichtigen Fingerzeig auf die während der Spaltenfüllung herrschenden Temperaturverhältnisse. Die Lagerstätte kann danach nämlich niemals Temperaturen über 250—300⁰ erreicht haben, bei denen nach den Fest-

stellungen von Königsberger und Reichenheim [24] Markasit mit beträchtlicher Geschwindigkeit sich in den allein stabilen Pyrit umwandelt, d. h. die Bildungsbedingungen für beide Modifikationen des Eisenbisulfides waren ähnlich wie bei denen der Rammelsberger Erze, über welche von Ramdohr eingehende Untersuchungen vorliegen.

Von den später folgenden Kupfererzen können beide Eisenbisulfide verdrängt werden. Jedoch zeigt der Markasit seinen metastabilen Charakter durch seine größere Verdrängbarkeit (Beispiel s. Abb. 1). In ein größeres Pyritkorn ragt trapezartig begrenzt ein Markasit-

aggregat hinein, welches von schmalen Bornitaderchen durchsetzt wird, die an der Grenze gegen den Pyrit schroff abschneiden und nicht in diesem fortsetzen.

Eine Frage, welche bislang in der Literatur über das Marsberger

Kupfererzvorkommen stets wenig eingehend behandelt wurde und auch Handzik [17] noch nicht berücksichtigte, ist die der Beziehungen der Eisenbisulfide zu den Kupfererzen. Boden [8] spricht dem Schwefelkies bei der Kupfererzbildung Bedeutung zu und Paeckel-

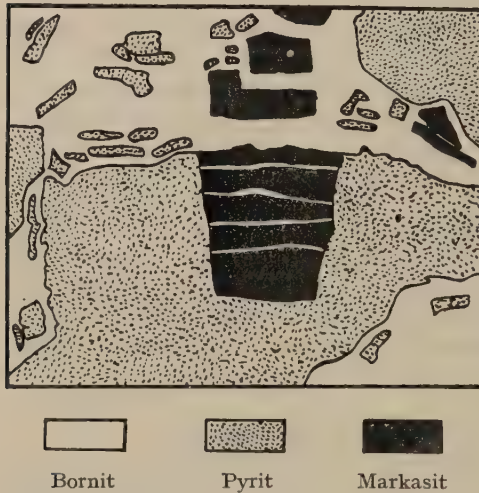


Abb. 1. Grube Mina, 1. Tiefbausohle. Ein in Pyrit hineinragendes Markasittrum wird von Bornitaderchen durchzogen, die am Pyrit schroff abschneiden.

mann [38] teilt mit: „Bei der Bildung der Sulfide haben der Kohlenstoff- und Pyritgehalt der Lydite zweifellos eine große Rolle gespielt, ohne daß sie selbst verändert wurden.“

Tatsächlich ist aber der Kupfererzabsatz nicht spurlos am Pyrit vorübergegangen. Das beweisen einwandfrei die Schliffbilder der im Kieselschiefer mehrfach auftretenden Eisenbisulfidgängen (Abb. 2).

Die Amerikaner Zieß, Allen und Merwin [59] haben die Einwirkungen von Kupfersulfatlösungen auf Pyrit experimentell untersucht und kamen zu dem Ergebnis, daß sich Pyrit zu Kupferglanz umsetzt nach der Gleichung:



Ähnlich wie es Schloßmacher [45] im Mansfelder Kupferschiefer beobachtete, tritt in dem Marsberger Pyrit aber neben Kupferglanz

auch Bornit auf; mitunter besteht die Umwandlung nur aus Bornit oder Kupferglanz. So fand sich ein Pyrit-Markasitgängen, das neben dem Kupferglanz Bornitaggregate enthält, welche von einem dunkel-blauen Saum umgeben werden und Kupferkies als interkristalline Aus-scheidung führen.

Außer dieser normalen Verdrängung des Pyrits durch Kupferglanz oder Bornit gibt es — allerdings seltener — Verdrängungen durch Kupferkies. So ist z. B. an einem idiomorphen Pyritkristall ein Ein-dringen des Kupferkieses nach (100) wahrzunehmen; auch Markasit liegt mehrfach als Verdrängungsrest im Kupferkies vor.

Die Entscheidung, ob es sich bei den Paragenesen zwischen Kupfersulfiden und Pyrit bzw. Mar-kasit in jedem Falle um Verdrän-gungen handelt, ist nicht immer mit Bestimmtheit zu treffen, denn auch bei den Marsberger Erzen kann die Beobachtung gemacht werden, daß scheinbar gar nichts verdrängt ist, sondern nur ein zerbrochener che-misch unangegriffener Pyrit durch die Kupfersulfide wieder verkittet wird. In vielen Fällen würden die einzelnen Pyritkörper ohne Massen-defekt wieder zu einem einheitlichen Ganzen zusammengefügt werden können.

Der Erwähnung bedürfen noch die bei der Umsetzung des Pyrits bzw. Markasits herrschen-den Temperaturverhältnisse. Zieß, Allen und Merwin [59] ge-lang es, den durch die oben angeführte Gleichung ausgedrückten Vorgang nicht nur bei höheren Temperaturen (100 und 200°), sondern auch bei tieferen Temperaturen (40—50°) künstlich durch-zuführen. Es ist demnach sehr gut möglich, daß Verdrängungen von Eisenbisulfiden im Bereich der deszendente, niedrigtemperierten Zementation liegen. Daß jedoch bei den Pyritverdrängungen unserer Lagerstätte Temperaturen über 50° C geherrscht haben, beweist die sehr oft zu machende Beobachtung von lamellarem Kupferglanz im Eisenbisulfid. Eine obere Grenze bildet, wie erwähnt, die Temperatur von 250—300°, bei welcher die Umwandelungsgeschwindigkeit Markasit-Pyrit schon recht beträchtlich ist.

b) Lamellarer und rhombischer Kupferglanz. Das am häufigsten in den Marsberger Gruben auftretende Kupfererz ist der Kupferglanz. Er überzieht die Bruchstücke des Kieselschiefers von

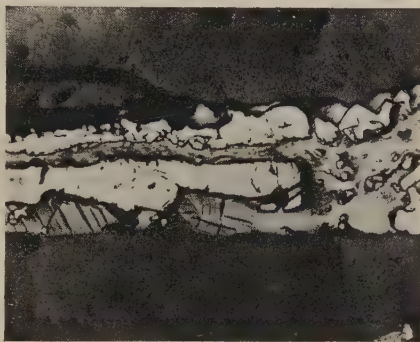


Abb. 2. Grube Mina, 19 m-Sohle. Pyritgängen (weiß), im Kieselschiefer, teilweise in Bornit umgewandelt (hellgrau). Am unteren Rande des Pyrittrums zwei rissige Covellinaggregate (dunkelgrau).

Vergr. 72 ×.

kaum wahrnehmbaren Anflügen bis zu mehrere Millimeter starken Blättchen, kann gelegentlich aber auch dendritisch auf feinsten Spalt-rissen der Kieselschiefer vordringen. Imprägnationen von mikro-skopischer Feinheit sind weit verbreitet. Typisch für die Grube Mina (auf den Gruben Oskar und Friederike fehlend) ist das Auftreten von derbem Kupferglanz auf Kalkspatgängchen, was Boden bereits erwähnt. Diese durchziehen den zerrütteten Kieselschiefer in wechselnder Mächtigkeit von 5—15 cm und enthalten in dem stark bröckeligen, angefressenen, durch Eisenoxyd braun gefärbter Kalkspat Kupferglanzknollen und -nieren. Kalkspat und Erz verkitten mitunter scharfkantige Nebengesteinsbruchstücke zu einer typischen Brekzie.



Abb. 3. Grube Mina, Zwischensohle. Lamellarer Kupferglanz (hellgrau), mit orientiert eingelagertem Bornit (dunkelgrau). Am rechten Bildrand myrmekitische Verwachsung zwischen Kupferglanz und Bornit. Vergr. 265 \times .

Eine solche Kupferglanzknolle von beträchtlicher Größe, ca. 60 \times 30 cm, wurde in einer mit gelbem Letten angefüllten Kluft der Zwischensohle auf der Grube Mina gefunden. Der Kupferglanz ist hier teilweise silberweiß mit muscheligen Bruch, dann auch wieder dunkler durch Beimengung kohligter Substanzen. Das Zwischenmittel des Kupferglanzes bildet grobkristalliner, z. T. skalenoedrisch kristallisierter, etwas rosa gefärbter Kalkspat. Rund herum wird die Kupferglanzknolle von einer ca. $\frac{3}{4}$ cm starken Schicht eines mürben Kalkspats umsäumt und auf dieser finden sich in löcheriger und hakiger Ausbildung Bornit und Kupferkies. Die Knolle selbst gestattet einen einwandfreien Hinweis auf das Altersverhältnis zwischen Erz und Karbonat. Der Kupferglanz im Innern überkrustet ein ziemlich großes Skalenoeder. Der Kalkspat war hier also bereits vorhanden, als das Erz zum Absatz gelangte. Mehrere Dünnschliffe aus anderen

Grubenteilen ließen jedoch eindeutig erkennen, daß das Karbonat im allgemeinen jünger als das Erz ist.

Wir haben also zumindest zwei Kalkspatgenerationen, eine jünger und eine älter als Kupferglanz. Der ältere Typ scheint mengenmäßig sehr zurückzutreten.

In den oberen Teufen der drei Gruben wurden vielfach Kupferglanzknollen gefunden, welche nicht mit Kalkspat vergesellschaftet waren. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, die das Fehlen von sulfidischem Kupfererz in den „Kieselkalken“ ergaben, wurde neuerdings beim Auffahren der Versuchsstrecke im Beuststollenniveau eine ca. 25 \times 40 cm große Kupferglanzknolle in den „Kieselkalken“ gefunden, welche makroskopisch sichtbare Zinkblende führte.

In Handziks Untersuchungen wird nur das Vorhandensein von rhombischem Kupferglanz in den Marsberger Erzen angegeben. Verf. gelang es jedoch, neben der rhombischen auch die weniger beständige

reguläre Modifikation, den lamellaren Kupferglanz, in pyrithaltigem sowie pyritfreiem Erz festzustellen.

In mehreren derben Kupferglänzen sowie in solchen, bei denen offensichtlich Pyrit die Veranlassung zur Zementation des Kupferglanzes gab, wurden in den Zwickeln zwischen den oktaedrischen Lamellen orientierte Borniteinlagerungen angetroffen (Abb. 3).

Durch Ätzung mit konzentrierter Salpetersäure tritt an diesen Stellen die oktaedrische Spaltbarkeit des Kupferglanzes sehr deutlich hervor (Abb. 4).

In einem Präparat konnte auch lamellarer Kupferglanz ohne Borniteinlagerung im Kieselschiefer eingebettet beobachtet werden. Die Spaltbarkeit nach (III) machte sich schon bei aufmerksamer makroskopischer Beobachtung der polierten Oberfläche bemerkbar und ist teilweise noch sehr deutlich erhalten, hauptsächlich in der Mitte größerer Kupferglanzpartien.

Die einzelnen, ursprünglich parallel den Oktaederflächen angeordneten Lamellen dieses Präparats zeigten sich auseinandergerissen und gegenseitig verschoben. Nach außen findet sich nur die stabile Form, der rhombische aus isometrischen Körnern von ca. 0,01—0,5 mm Größe bestehende Kupferglanz.

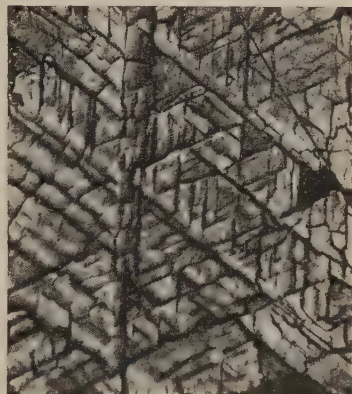


Abb. 4. Grube Mina,
Zwischensohle.
Lamellarer Kupferglanz, geätzt mit
konz. HNO_3 . Vergr. 265 \times .

Die von Ramdohr erwähnte Möglichkeit, daß Druck den Zerfall des lamellaren Kupferglanzes bedingen kann, läßt sich hier wohl bestätigen. Daß diese kleinen 1—1,5 mm starken Kupferglanzgängen Druckbeanspruchung erlitten, geht neben den oben beschriebenen Erscheinungen der Kataklyse auch daraus hervor, daß sie durch kleine Spalten im Kieselschiefer „verworfen“ sind.

Besonders bemerkenswert ist in diesem Falle, daß nicht Bornit zur Erhaltung der lamellaren Struktur beigetragen hat. Es ist bekannt, daß dem im Kupferglanz gelösten Covellin die Fähigkeit zukommt, regulären Kupferglanz vor dem Zerfall in rhombische Lamellen zu schützen, und zwar hängt diese von der Menge des gelösten Covellins ab. Ramdohr hat schon in seinen „Opaken Erzen“ die früher von anderen geäußerte Ansicht, Farbunterschiede im Kupferglanz seien auf die Politur zurückzuführen, widerlegt. Am Marsberger Kupferglanz konnte immer wieder die Beobachtung gemacht werden, daß innerhalb eines einwandfrei polierten Anschliffes Kupferglanz je nach

dem Covellingehalt die verschiedensten Farbnuancen aufweist, nämlich bläulich-weiß, seiner wirklichen Reflexfarbe entsprechend bis dunkelblau. Daneben finden sich außerdem Farbtöne, die ins Bräunlich-Violette übergehen.

Bateman hat synthetische Kupferglanze mit bis zu 30 % Covellingehalt hergestellt. Posnjak, Allen und Merwin [37] berichten über einen Kupferglanz von Bonanza, welcher ca. 9 % Covellin in fester Lösung enthält. Diese Menge soll genügen, um bei zunehmender Abkühlung den Übergang von der regulären oberhalb 91^0 gebildeten Modifikation in die rhombische zu verhindern.

Da der Marsberger Kupferglanz mehrfach dunkelblaue Farbtöne zeigt, ist man berechtigt, auf einen nennenswerten Covellingehalt zu schließen. Zur Kontrolle wurden drei Mineralanalysen ausgeführt. Die Bestimmung der prozentualen Beteiligung der Einzelkomponenten des Erzes Kupferglanz, Bornit und Pyrit erfolgte mittels Integration der zu den Analysen gehörenden Anschliffe. Um Durchschnittswerte zu erhalten, wurden der Berechnung die Mittel aus Analysen- und Integrationsergebnissen zugrunde gelegt.

Analyse (Anal. Röhrig).

Nr.	Cu %	Fe %	S %	Gangart %
1	45,24	10,23	32,20	12,33
2	45,57	1,86	13,06	39,51
3	71,90	3,61	21,30	3,19
Summe: 1—3	162,71	15,70	66,56	55,03
Mittel	54,24	5,23	22,15	18,34

Integration.

Nr.	Kupferglanz %	Pyrit %	Bornit %	Gangart %
1	85,1	5,4	0,7	8,8
2	63,3	14,1	4,8	17,8
3	88,1	—	4,2	7,5
Summe 1—3	236,5	19,5	9,7	34,1
Mittel	78,8	6,5	3,2	11,4

Ausgehend von 3,2 % Bornit ($\text{Cu}_5\text{-Fe S}_4$ mit 63,3 % Cu, 11,1 % Fe und 25,6 % S des Analysenmittels sind 2,05 % Cu, 0,3585 % Fe und 0,8269 % S in Abzug zu bringen. Der Rest, bestehend aus Kupferglanz mit Covellin und Pyrit, enthält dann noch 52,19 % Cu, 4,87 % Fe, 21,32 % S. Das gesamte restliche Eisen wird als Pyrit gerechnet, so daß 5,6 % S in Abzug kommen (+ 10,5 % Pyrit). Es bleiben 52,2 % Cu und 15,7 % S, oder auf 100 % umgerechnet 76,8 % Cu und 23,2 % S.

Berechnet man daraus unter der Annahme, daß Covellin vorhanden ist, die Kupferglanz- und Covellinmenge, so erhält man 78,7 % Kupferglanz und 24,3 % Covellin oder bezogen auf die Gesamtmenge: 52,6 % Kupferglanz und 15,3 % Covellin. Hieraus ergibt sich als Zusammensetzung:

51,5 %	Kupferglanz
16,5 %	Covellin
3,2 %	Bornit
10,5 %	Pyrit
18,3 %	Gangart
<hr/>	
100,0 %	

(Die Differenz 10,5 % Pyrit ‚gerechnet‘ gegenüber 6,5 % durch Intergration ‚gemessen‘ ist darauf zurückzuführen, daß Analyse Nr. 1 und 3 an Material mit geringem Pyritgehalt ausgeführt sind.) — Nach dieser überschlagsmäßigen Rechnung ist es also höchst wahrscheinlich, daß der Marsberger Kupferglanz nennenswerte Mengen Covellin in fester Lösung enthält.

Der weitaus größte Teil des Marsberger Kupferglanzvorkommens gehört der rhombischen Modifikation an und zeigt nach der Ätzung das bekannte Strukturbild, Fehlen der makroskopisch sichtbaren Spaltbarkeit nach (110) und Hervortreten der Ätzspaltbarkeit nach (001).

Ramdohr [42a] vermutet, daß Kupferglanz auch das Bornitmolekül Cu_5FeS_4 in wechselnder Menge, ähnlich dem Covellin, enthalten kann. Da sich dieses naturgemäß auch in der Reflexfarbe bemerkbar machen muß, möchte ich annehmen, daß die bräunlich-violette Reflexfarbe des Kupferglanzes als Hinweis auf einen erhöhten Bornitgehalt gelten kann.

Den Beziehungen zwischen Kupferglanz und Bornit, die beide auf allen drei Gruben vorhanden sind, muß man im Hinblick auf ihre paragenetischen Verhältnisse größeren Wert beimessen, besonders deshalb, weil sie für die Herkunft der Erzlösung von Belang sind.

Grundsätzlich muß man in der primären Erzfolge zwei Verwachsungsarten zwischen Kupferglanz und Bornit unterscheiden, nämlich:

- I. Bornit liegt im rhombischen Kupferglanz in mehr oder weniger großen Aggregaten mit scharfen Korngrenzen, oder
- II. als Füllmasse in den Zwickeln des lamellaren Kupferglanzes.

Die erstgenannte Verwachsung ist die häufigste und über alle Gruben verbreitet; die kleinen mikroskopischen Erztrümchen zeigen oft ein Bild wie Abb. 5. Ein Kupferglanztrum im Kieselschiefer enthält in der Mitte sowie auch noch randlich Bornit, dessen äußere Grenze genau parallel zum Salband verläuft. Ein ganz schmales, helles Band Kupferglanz liegt zwischen dem Bornit und dem Kieselschiefer.

Während die eben erwähnte Verwachsungsart I für sich allein vorkommt, wurde dies für die zweite Form des Auftretens, Bornit als Füllmasse in den Zwickeln des lamellaren Kupferglanzes, nie beob-

achtet. Hier findet sich Bornit orientiert eingelagert im lamellaren Kupferglanz, umgeben vom rhombischen Kupferglanz sowie von Pyrit, der bei der Umwandlung zu Kupferglanz die bereits erwähnte Rolle spielt.

Besonders die Tatsache, daß rhombischer und lamellarer Kupferglanz mit Bornit stets zusammen vorkommen, ist von Bedeutung. Der oberhalb 91° entstandene lamellare Kupferglanz ist das primäre Erz unserer Lagerstätte. Nach seiner Abscheidung setzte infolge Temperaturabfalls die Umwandlung des lamellaren in den rhombischen Kupferglanz ein, zugleich verbunden mit mechanischem Zerfall, an dem vielleicht Druckbeanspruchungen, vorläufig noch undefinierter Art, beteiligt waren. Ge-



Abb. 5. Grube Mina, 1. Tiefbausohle. Ein Kupferglanztrum (hellgrau) im Kieselschiefer (schwarz) Bornit, (dunkelgrau). Im Kieselschiefer feinste Kupferglanzfünkchen. Vergr. 72 ×.

legentlich aber blieb lamellarer Kupferglanz durch die konservierende Wirkung beigemischten Bornits erhalten. Dieser Bornit, bei hoher Temperatur (nach den Versuchen von G. M. Schwarz 175°) weitgehend mit dem Kupferglanzmolekel mischbar, mußte sich bei der Abkühlung teilweise entmischen und verhinderte die bei Erreichung des Umwandlungspunktes von 91° eintretende Umlagerung in rhombischen Kupferglanz. Daher konntensich dort, wo eine gewisse Menge Bornit vorhanden war, Paramorphosen von rhombischem nach regulärem Kupferglanz erhalten.

Tritt der Bornit an Menge stark zurück, so findet man ihn teilweise in myrmekitähnlichen Verwachsungen im rhombischen Kupferglanz, der keinerlei lamellare Struktur mehr erkennen läßt.

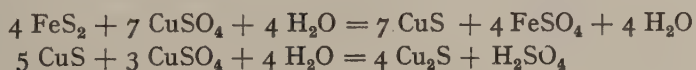
Während Handziks Untersuchungen ergeben haben, daß die drei Kupfersulfide Kupferglanz, Kupferkies und Bornit „durchaus primär, d. h. nach Maßgabe der Konzentrationsverhältnisse ausgeschieden worden sind, wobei Kupferglanz als das jüngste Glied anzusehen ist“, muß hier eindeutig festgestellt werden, daß Kupferglanz das zuerst ausgeschiedene Erz ist und dann erst die Bildung von Bornit und Kupferkies folgte. Vielleicht fußt diese Ansicht Handziks darauf, daß, wie weiter unten noch dargetan wird, ein junger Kupferglanz in der Zementationszone auftritt, der aber mit demjenigen der primären Erzfolge keinesfalls gleichzustellen ist.

c) Covellin. Der Covellin findet sich 1. in mikroskopischer Verwachsung mit den Kupfersulfiden und 2. in 2—3 mm starken Äderchen im Kiesel-schiefer (selten!).

Die Entscheidung der Frage, ob dieser Covellin der primären oder sekundären Mineralfolge angehört, ist nicht immer leicht zu treffen; doch läßt sich in einigen Fällen mit ziemlicher Sicherheit ein der primären Erzfolge zugehöriger Covellin nachweisen.

Von besonderer Bedeutung in dieser Beziehung ist das Auftreten von Covellinblättchen in einem z. T. in Kupferglanz umgewandelten Pyrit der Grube Friederike. Diese Blättchen sind von Individuen, welche vor der Kupferglanzausscheidung entstanden sind, oftmals schwer zu unterscheiden. Die Beobachtung des Deformationszustandes führt hier möglicherweise zu einer Entscheidung. Mehrere im Kupferglanz nach der Spaltbarkeit eingelagerte Covellinlamellen sind deutlich gefaltet. D. h. der Kupferglanz zeigt postkristalline Deformationen, während der auf seinen Spaltflächen angesiedelte — also jüngere — Covellin para- bzw. ebenfalls postkristallin beansprucht wurde. Man könnte ferner daran denken, die Covellinlamellen oder -blättchen, die in einheitlichen Kupferglanzkörnern auftreten, als gleichzeitig mit dem Kupferglanz durch Entmischung entstanden aufzufassen. Dieser Fall ist dort, wo der Covellin nicht auf Spaltflächen liegt, nicht ganz auszuschließen, doch durch die soeben erwähnten Deformationsvorgänge nicht mehr als völlig sicher anzusehen. Eine ritte Möglichkeit besteht in der metasomatischen Verdrängung von Covellin durch Kupferglanz.

Zieß, Allen und Merwin [59] führen dafür die folgende Reaktionsvergleichung an:



Das besagt, daß aus dem Covellin, der durch Sulfatlösungen aus Pyrit gebildet wurde, nach weiteren Einwirkungen der sauren Kupferlösungen Kupferglanz entstehen kann. Dieser Vorgang würde eine Verdrängungsstruktur erfordern, die in unserem Fall nicht vorliegt, so daß die zuerst erwähnte Annahme von später gebildeten Covellinlamellen im Kupferglanz wohl die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das unter 2. angeführte Auftreten des Covellin wurde vom Verf. im 4. Tiefbau der Grube Friederike beobachtet. Hier wurde ein Kiesel-schiefer angefahren, dessen Schicht- und Spaltflächen einen Covellinbelag bis zu 1,5 mm Stärke aufweisen. Schon auf der polierten Schlifffläche erkennt man, daß das Gestein von zahllosen Covellin-erfüllten

Rissen durchsetzt wird. U. d. M. ergeben sich folgende Strukturen, welche zwei Kristallisationsformen des Covellin erkennen lassen:

1. kleinkörniger Covellin,
2. lange, parallel gelagerte Covellintäfelchen.

In dem kleinkörnigen Covellin, und nur in ihm, treten Verdrängungsreste von Kupferkies auf, welche oftmals vollkommen mit kleinsten, scheinbar orientiert eingelagerten Covellinblättchen durchsetzt werden. Es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß die Covellinbildung im Kupferkies begann und zentral fortschritt. Für die Entstehung des eingelagerten Covellins mögen ähnliche Verhältnisse maßgebend gewesen sein, wie sie bereits erörtert wurden.

Der diese Kupferkiesreste enthaltende Covellin ist zweifellos sekundärer Entstehung, nur erscheint die verschiedene Ausbildung seltsam, sowie die Tatsache, daß Kupferkies nur in dem feinkörnigen Covellin liegt. M. E. läßt sich folgende Erklärung geben: Der teils randlich, teils in der Mitte der Gängchen auftretende kleinkörnige Covellin ist vielleicht als eine Ausscheidung aus einer aufsteigenden, kupferreichen Lösung anzusehen, dadurch bedingt, daß bei der Verdrängung des Kupferkieses eine Sättigung der Lösungen und damit eine Behinderung der Zirkulation eintrat wodurch der Covellin ausfallen mußte. Die Verbindung zweier Kupferkiesreste wird sehr häufig durch ein Trümchen feinkörnigen Covellins hergestellt.

Nach dieser teilweisen Verdrängung des Kupferkieses sind wahrscheinlich die Klüftchen gleichmäßig erweitert, so daß die tafeligen Covellinkristalle, welche unter 2 genannt wurden, sich randlich senkrecht zum Salband aufbauen konnten. Ihre Ausscheidung muß also etwas später erfolgt sein.

Der feinkristalline Covellin ist kein Zerreibungsprodukt der langen Covellinlamellen, wie man etwa annehmen könnte, denn Verbiegungen sowie Hakenbildungen der parallel verwachsenen Aggregate sind an der Grenze zum kleinkörnigen Covellin nicht zu beobachten.

d) Bornit. In wesentlich geringeren Mengen als Kupferglanz tritt Bornit auf; Knollen, wie wir sie beim Kupferglanz finden, gibt es vom Bornit nicht. Er kommt hauptsächlich angereichert auf Schichtflächen vom Kieselschiefer oder als 1—2 mm starke Spaltenfüllung vor. In einem „Kieselkalkkomplex“ der 19 m-Sohle der Grube Mina trat Bornit als Bindemittel der „Kieselkalkbrekzien“ auf. Im 3. Tiefbau der Grube Friederike wurde Bornit in Vergesellschaftung mit Kalkspat in Aggregaten bis zu Haselnußgröße festgestellt. Von den Kupfererzen hat man dem Bornit in der mineralogischen und chalkographischen Literatur großes Interesse gezeigt, da in bezug auf seine Zusammensetzung noch keine völlige Klarheit herrscht. Die in der älteren Literatur angeführte Formel lautet Cu_3FeS_3 . Kraus und Goldsberry [25] haben auf Grund zahlreicher Analysen die Formel Cu_5FeS_4 aufgestellt. Sie behaupten, daß zwischen Bornit und Kupferglanz eine Mischungsreihe vorhanden ist. (Nach Beobachtungen Ramdohrs, die auch Verf. an Nieder-Marsberger Erzen machte, ist dies unwahrscheinlich.) Es

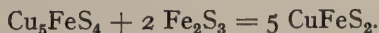
besteht jedoch die Möglichkeit, daß zwischen Bornit und Kupferkies, wenn die rosa Reflexfarbe des Bornits vorliegt, ein gesetzmäßiges Mischungsverhältnis besteht.

Abweichungen in der Zusammensetzung müssen sich nämlich besonders in der Reflexfarbe bemerkbar machen. So hatte Verf. Gelegenheit, zwei Farbtöne des Bornits in ein und demselben Anschliff zu beobachten. Ein Präparat aus einer Kupferglanzknolle zeigte folgendes Bild: Der den Kalkspat verdrängende Bornit enthält Kupferglanzkörner und diese wiederum Bornit in kleinen Aggregaten. Der äußere Bornit besitzt eine mehr bräunliche, der innere hingegen eine mehr rötliche Reflexfarbe. Mit $\frac{1}{16}$ a-Öl-immersion war jedoch in der bräunlichen Abart keine zu vermutende Verwachsung mit Kupferkies festzustellen.

Allgemein kann man sich nicht des Eindrucks erwehren, daß der in den Pyritlinsen und -gängen auftretende Bornit eine mehr bräunliche Reflexfarbe besitzt. Es ist möglich, daß hier der Bornit eine von der normalen Formel abweichende Zusammensetzung hat. Bei seiner Bildung aus Pyrit oder Markasit ist dies durchaus nicht unwahrscheinlich.

Neben dieser bräunlichen Reflexfarbe ist des öfteren eine mehr ins Gelbe gehende zu beobachten; scharf begrenzte Bornitkörner ließen einen gelblichen Kern erkennen. Eine Auflösung in eine Verwachsung zwischen Kupferkies und Bornit war aber selbst bei der stärksten Vergrößerung (Objektiv $\frac{1}{16}$ a-Öl-immersion, Okular: 20) nicht möglich. Eine ähnliche Erscheinung trat in einem Präparat aus den oberen Teufen an einer Grenze Bornit-Kupferkies auf. Dem Bornit sind im Kupferkies halbkreisförmig angeordnete Bornitaggregate mit gelblicher Reflexfarbe vorgelagert.

In paragenetischer Hinsicht sind die Beziehungen des Bornits zum Kupferkies von Bedeutung. Die interkristalline Ausscheidung des Kupferkieses im Bornit konnte in allen Borniten unterhalb der Zementationszone beobachtet werden. Je nach der Schnittlage sieht man mehrfach rechtwinklig aufeinanderstehende Kupferkieslamellen, welche zu beiden Seiten spitz und in der Mitte etwas breiter sind, gemäß der Spaltbarkeit des Bornits nach (100) eingelagert. Mit Brinkmann [10] kann man annehmen, daß eine Stoffzufuhr stattgefunden hat, um diese Umwandlung, eine umgekehrte Zementation, zu bewirken:



Brinkmann spricht von einem bei diesem Vorgang gleichbleibenden Kupfergehalt, wobei eine erhöhte Zufuhr von Eisen und Schwefel stattgefunden haben müßte, was von ihm dadurch begründet wird, daß neben dem Kupferkies auch Pyrit auftritt. Wenn wir Fe_2S_3 als Zufuhr annehmen, so würde m. E. aber kein Pyrit, sondern Magnetkies gebildet werden.

Graton und Murdoch [16] haben diese Kupferkiesschmitzen für eine sekundäre Bildung angesprochen; Mc Laughlin spricht dagegen von „graphic structures“ und hält sie für gleichzeitig mit dem Bornit entstanden, da sie Eutektstrukturen ähneln sollen.

Die in Schmitzenform beginnende Umwandlung des Bornits zu Kupferkies ist wohl als ein Anfangsstadium zu betrachten, da die Einwirkung von Lösungen auf den Bornit sich zumeist über längere Zeiten erstreckte. Die schmalen Schmitzen verbreitern sich allmählich und bilden schließlich durch gegenseitige Berührung große Kupferkies-trümer. In ihnen liegen mit einer nach orangegelb spielenden Reflex-farbe Bornitverdrängungsreste.

Eingeschlossene kohlige Substanz scheint auch hier einen unverkennbaren Einfluß auf die Kupferkiesbildung ausgeübt zu haben (Abb. 6).



Abb. 6. Grube Mina, 1. Tiefbausohle. Im Bornit (hellgrau) eingeschlossene kohlige Substanz (schwarz) wird von einem Kupferkiessaum (weiß) umgeben. Kupferkies dringt teilweise spießartig in den Bornit vor.

Vergr. 265 \times .

In einem Präparat der 33 m Sohle der Grube Mina griffen die im Bornit auftretenden Kupferkiesnadelchen mehrfach in den nur an Risse gebundenen sekundären Kupferglanz über. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß hier der ältere Kupferkies bestehen blieb, während von Haarspalten ausgehend die sekundäre Kupferglanzbildung aus dem Bornit vor sich ging. Daraus folgt die Verdrängungsreihe

Kupferglanz—Bornit—Kupferkies, welche eine „umgekehrte Zementation“ darstellt.

Ramdohr hat mehrfach diese „verkehrte“ Verdrängung, welche der sich bei normaler Zementation abspielenden direkt entgegengesetzt ist,

auch bei deszendenden Vorgängen beobachtet. (In der Regel ist die Feststellung dieser — verkehrten — Altersfolge allerdings ein Hinweis auf Aszendenz.)

e) Kupferkies. Nach Bodens Mitteilung wurde Kupferkies zum erstenmal 1909 auf dem Friedrich-Stollen der Grube Mina angefahren. Die Bergrevierbeschreibung [3] erwähnt jedoch schon 1890 das Vorkommen von Kupferkies im 2. Rücken am Bilstein. Kupferkies ist durchaus nicht so selten, wie teilweise angenommen wird.

Gegenwärtig findet man Kupferkies nur gelegentlich in geringen derben Massen, zumeist als dünnen Anflug auf den Spaltflächen des Kieselschiefers. Die 2. Hauptkluft der Grube Friederike führte jedoch sehr viel Kupferkies in der kalkspathaltigen Gangmasse in Verwachsung mit Kupferglanz. In mikroskopischen Mengen ist Kupferkies ein fast ständiger Begleiter des Bornits, selten des Pyrits.

Das Auftreten der drei Kupfersulfide Kupferglanz, Bornit und Kupferkies ist nach Handzik folgendes: U. d. M. im auffallenden Lichte sieht man im kohlenstoffreichen Kieselschiefer staub- und flockenartig verteilt sowohl Buntkupfererz, Kupferkies und Kupferglanz in fast gleichem Mengenverhältnis, die sog. „Speise“. Diese Beobachtung scheint offenbar auf einem Einzelfall zu beruhen. Meine Untersuchungen, welche sich im besonderen auf den 3. Tiefbau der Grube Mina erstreckten (feine Imprägnationen der Sulfide im Kieselschiefer), zeigten Kupferglanz und Bornit in fast gleichem Mengenverhältnis, Kupferkies hat aber hieran keinen Anteil. Dieses trifft nach meinen Beobachtungen auch für sämtliche anderen Sohlen der Gruben zu.

Eine Sonderstellung in der Erzführung nimmt die erwähnte 2. Hauptkluft der Grube Friederike ein, denn hier fehlt die beim primären Kupferkies geschilderte „verkehrte Altersfolge“. Die Erzführung dieser Kluft zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit der in allen übrigen Grubenteilen wiederkehrenden Ausbildung der Erze. Kupferkies liegt als primäres Erz vor und wird durch Kupferglanz verdrängt. Diese Erkenntnisse, mit welcher Kupferkies als primäres Erz gedeutet wird, finden durch folgende, an sämtlichen Präparaten dieser Kluft gemachten Beobachtungen ihre Stütze:

Neben dem derben Kupferglanz führt die kalkspatreiche Kluftmasse auch Kupferkieseinschlüsse, durch die sich zahlreiche Haarspalten hindurchziehen. Von diesen geht eine, teils auf Korngrenzen oder Spaltflächen verlaufende Kupferglanzbildung aus, welche zu einer tiefgreifenden Umwandlung des Kupferkieses geführt hat, dergestalt, daß in einzelnen fast ganz aus Kupferglanz bestehenden Körnern noch einige wenige Kupferkiesreste erhalten geblieben sind. Solche Verdrängungsreste sind häufig. Auffallend ist die ständige Parallelität zwischen den Spalten und der Reihenanordnung der in den einzelnen Körnern der Spalte zunächst liegenden Kupferkieseinschlüssen. Sie findet durch den gleichmäßig von den Spalten ausgehenden Eindringungs- und Umwandlungsvorgang ihre Erklärung.

An der Grenze des Kupferglanzes gegen den Kupferkies tritt des öfteren Bornit in winzigen Aggregaten auf; da er weder im Kupfer-



Abb. 7. Grube Friederike, 2. Tiefbausohle. Kupferglanz (hellgrau) mit Kupferkieskugeln (weiß), die aus kleinsten Kupferkiesaggregaten zusammengesetzt sind. Vergr. 265 \times .

glanz noch im Kupferkies zu finden ist, handelt es sich wohl um einen der Kupferglanzbildung parallelen Vorgang, wobei das aus dem Kupferkies freiwerdende Eisen gebunden wurde.

Eine höchst merkwürdige Struktur zeigten mehrere Präparate aus derselben Kluft (Abb. 7). Die Kupferkiesverdrängungsreste sind im Anschliff ringartig angeordnet; man kann unterscheiden:

1. Kugeln aus dicht nebeneinander liegenden Kupferkieskörnern. Kugeldurchmesser sowie Breite der Kugelschale wechseln. Im Innern ein kleinerer oder größerer Kupferglanzkern.
2. Sphäroide in der gleichen Ausbildung, jedoch ohne einen Kupferglanzkern.

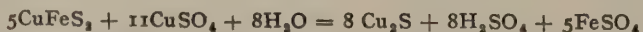
Eine regelnde Wirkung des Kupferglanzgitters ist ohne weiteres nicht zu erkennen; die Kupferkieskörnerchen liegen anscheinend regellos nebeneinander.

Orientierte Verwachsungen von Kupferkies und Kupferglanz wurden in der 2. Hauptkluft sehr häufig beobachtet. Ein Pyrit enthält auf Spaltrissen Kupferkies mit teilweise orientiert nach $z = (201)$ eingelagerten schmalen Kupferglanzleisten, daneben auch unregelmäßig begrenzte Aggregate. Kupferglanz wechselt in seiner Farbe von hellblau nach dunkelblau und führt ab und zu kleinste Bornitkörner, welche Pyritrelikte enthalten.

Der Kupferkies ist in diesem Fall bestimmt älter als der Kupferglanz, da der letztere sich später durch erneute Einwirkung von kupferhaltigen Lösungen auf den Spaltrichtungen des Kupferkieses nach $z = (201)$ bildete. Der hierbei gleichzeitig entstehende Covellin geht in feste Lösung mit dem Kupferglanz ein, wodurch sich die mitunter dunkelblaue Reflexfarbe des Kupferglanzes erklärt.

In der 3. östlichen Kluft des 3. Tiefbaues der Grube Friederike wurde ein derbes Erz gefunden, welches im frischen Bruch eine Bronzefarbe zeigt¹⁾. Die Oberfläche ist z. T. sehr löcherig ausgebildet, bedingt durch die Auslaugung von Kalkspat, da dieser mitunter sehr stark angefressen noch in dem Erz zu finden ist.

J. d. M. sehen wir dasselbe Bild, wie es weiter oben von einem Pyrit beschrieben wurde: eine innige, z. T. orientierte Verwachsung zwischen Kupferkies und Kupferglanz mit Einlagerung von kleinen abgerundeten Bleiglanz- und auch oft idiomorphen Zinkblendeaggregaten. Scharen von parallel verlaufenden, bald schmalen, bald etwas breiteren Kupferglanzleisten werden durch andere unter einem Winkel von ca. 60° geschnitten. Wenn der Kupferglanz in breiten Leisten vorliegt, enthält er kleine Bornitaggregate. Der Kupferglanz ist jünger als der Kupferkies. Nach der von Zieß, Allen und Merwin [59] gegebenen Gleichung:



entsteht aus Kupferkies unter Einwirkung von Kupfersulfatlösungen Kupferglanz; die Umsetzung ist in unserem Fall zumeist in den Spaltflächen des Kupfer-

¹⁾ Paeckelmanns „Kupferstein mit schichtähnlicher Struktur“.

kieses vor sich gegangen. Durch gelegentliche Mitwirkung von Sauerstoff war auch die Möglichkeit der Bornitbildung gegeben:



Die hierbei freiwerdende Säure hat den Kalkspat z. T. gänzlich aufgelöst und weggeführt oder nur angegriffen.

f) Bleiglanz. Von rein mineralogischem Interesse und bergbaulich von keiner Bedeutung ist das Vorkommen von Bleiglanz. Schon die Bergrevierbeschreibung erwähnt, daß am 2. Rücken der alten „Friederike“ selten Bleiglanz aufgetreten sei. Heute ist er noch zu beobachten

1. in Knollenform auf der 32 m-Sohle der Grube Friederike,
2. mikroskopisch auf fast sämtlichen Sohlen der Gruben.

Auf der genannten 32 m-Sohle der Grube Friederike ist der 3. Rücken an der Grenze Kulmkiesschiefer-Zechstein wenige Meter aufgefahren und wird ausgefüllt durch einen eisenreichen sehr feuchten Letten. Diesem sind an einer Stelle walnuß- bis faustgroße Bleiglanzknollen eingelagert. Die Oberfläche größerer Knollen trägt rundliche bis längliche Vertiefungen, die z. T. Weißbleierz enthalten.

Handzik [17] teilt mit, daß der Bleiglanz von Kalkspat begleitet wird. An den vielen Bleiglanzknollen, welche ich in der braunen Kluftmasse auffand, war nie Kalkspat zu beobachten, dagegen häufig Weißbleierz.

Sowohl makroskopisch als auch im Anschliff tritt im Bleiglanz die Spaltbarkeit nach (100) sehr deutlich hervor. Entlang den Würfelflächen bildeten sich sekundär Weißbleierz und Limonit. In größeren Knollen findet man häufig divergentstrahlig angeordnete Bleiglanzaggregate.

Dieses örtliche Bleiglanzvorkommen ist von keiner ausschlaggebenden Bedeutung für die Genesis des Kupfererzvorkommens. Paeckelmann [38] ist der Ansicht, daß der Bleiglanz wohl ganz unabhängig von der Kupfererzbildung entstanden und ebenso wie die Bleierze von Bleiwäsche bei Brilon nach der Ablagerung der Kreide in die Klüfte eingewandert sein dürfte. Demnach wäre dieser Bleiglanz sekundär und bedeutend jünger als die Kupfererze. Da jedoch in dem durch Oxydation aus dem Bleiglanz entstandenen Weißbleierz und seinen Rissen Kupferglanz und Covellin auftreten, ist eine nachträgliche Cu-Erzbildung nachgewiesen, welche jünger ist als der Bleiglanz.



Abb. 8. Grube Friederike, 1. Tiefbausohle. Bornit (dunkelgrau) mit Bleiglanz (hellgrau). Längs des sekundären Risses (schwarz) Kupferkiesbildung. Vergr. 265 ×.

Im Zusammenhang mit der Kupfererzbildung steht jedoch der unter 2. genannte, nur mikroskopisch wahrnehmbare Bleiglanz, welcher in allen Gruben, mit den Kupfererzen verwachsen, anzutreffen ist. Die Abb. 8 läßt zwei Deutungsmöglichkeiten offen: es kann sich

1. um Verdrängungsstrukturen,
2. um eutektartige („myrmekitische“) Verwachsungen

handeln. Die Struktur ähnelt der „so-called graphic intergrowth“ von Rogers,

welche im zitierten Fall eine „myrmekitische“ Verwachsung zwischen Bornit und Kupferglanz darstellt.

g) Zinkblende. Das Vorkommen der Zinkblende wird erstmalig von Boden aus der Grube Mina erwähnt. In den bis 1929 erschienenen Arbeiten wurde stets auf diese Mitteilung Bezug genommen. Es hat sich aber gezeigt, daß Zinkblende durchaus nicht so selten ist, wenn man sie auch in den meisten Fällen nur mikroskopisch feststellen kann.

An der bereits erwähnten Kupferglanzknolle aus den „Kieselkalken“ fand Verf. Zinkblende in einem erbsengroßen Korn. Die 2. Hauptkluft der Grube Friederike führte mehrfach Zinkblende in makroskopischen Mengen. Paeckelmann [38] erwähnt Spuren von Honigblende auf Kupferkies aus der 2. Querkluft der Grube Mina. U. d. M. wurde Zinkblende auf nahezu sämtlichen jetzt im Abbau befindlichen Sohlen nachgewiesen. Im 3. Tiefbau der Grube Mina scheint Zinkblende zu fehlen.



Abb. 9. Grube Friederike, 2. Tiefbausohle. Zinkblende (dunkle Leisten), teilweise nach $z = (201)$ in Kupferkies (hellgrau) eingelagert. Vergr. 265 \times .

Wie die mikroskopischen Untersuchungen ergeben haben, scheint die Bildung der Zinkblende nicht einmalig vor sich gegangen zu sein: teils verdrängt sie die Kupfererze, teils wird sie durch diese verdrängt.

Bestimmt jünger als der Kupferkies ist Zinkblende in einem Präparat aus dem 2. Tiefbau der Grube Friederike, welches in der Hauptsache aus Kupferkies besteht, daneben etwas Kupferglanz und Bornit. Die Zinkblende erscheint zumeist in mehreren Scharen dünner, subparalleler Leisten und knäuelartigen Verwachsungen. Die Leistensysteme schließen mitunter Winkel miteinander ein welche bei 90° liegen (Abb. 9). Im größeren Gesichtsfeld erkennt man mehrere Gruppen derartiger subparalleler Zinkblendeleisten. Bedingt wird diese

Struktur durch die Spaltbarkeit des Kupferkieses nach $z = (201)$; auf den Spaltrichtungen drang die Zinkblende ein und verdrängte den Kupferkies. In den übrigen Fällen dürfte die Zinkblende durch die Kupfererze, besonders Kupferglanz, verdrängt sein und zwar, weil die Zinkblendekörner noch deutlich idiomorphe Kristallbegrenzung erkennen lassen, welche z. T. korrodiert und abgerundet erscheinen. Die winzigen fünkchenartigen Kupferglanzeinlagerungen in den Zinkblendeindividuen müssen dann als nachträglich eingewandert gedeutet werden, etwa gleichzeitig mit der Hauptverdrängung der Zinkblende durch den Kupferkies.

h) Fahlerz. Beyschlag-Krusch-Vogt erwähnen von Nieder-Marsberg¹⁾ nach Beobachtungen von Krusch Kupferfahlerz. Bei den älteren Autoren ist das Auftreten von Fahlerz nicht angeführt.

Mikroskopisch kann man Fahlerz in sehr vielen Präparaten an seinen typischen chalkographischen Merkmalen feststellen. Ob es sich um Arsen- oder Antimonfahlerz handelt, konnte bislang analytisch noch nicht mit Sicherheit

¹⁾ Die Lagerstätten usw. II, S. 393.

festgestellt werden, da bei der auerordentlichen Kleinheit der Fahlerzkörner eine Trennung zu analytischen Zwecken selbst durch Ausbohren nicht möglich war.

Gefunden wurde Fahlerz auf folgenden Sohlen: 33 m-Sohle, Zwischensohle, Grube Mina, 1., 2., 4. Tiefbau, Grube Friederike.

Über das Altersverhältnis vom Fahlerz zu den Kupfererzen kann auf Grund der Strukturen mit Sicherheit behauptet werden, daß Fahlerz älter ist als die Kupfersulfide und durch diese verdrängt wird.

i) Famatinit (?). In dem in den „Kieselkalken“ der Grube Friederike gefundenen Kupferglanz ist ein Einschluß beobachtet, welcher sich infolge seiner Kleinheit leider nicht mit Sicherheit bestimmen läßt. Das fragliche Mineral ist schwach anisotrop, zeigt eine bräunliche Reflexfarbe mit etwas Gelbgehalt und verändert seine Farbe unter gekreuzten Nicols nach braun. Demnach besteht die Möglichkeit, daß es sich um Famatinit, Cu_3SbS_4 , handelt. Ramdohr [41] zählt dieses Mineral zu den möglichen Begleitern des Bornits.

III. Sekundäre Mineralfolge.

a) Oxydation.

1. Malachit und Kupferlasur. Die auf die Sulfide einwirkenden Sickerwässer nahmen Kupferionen auf; ihr Sauerstoffgehalt oxydierte die Sulfide zu Sulfaten. Die so entstandenen Lösungen traten mit calciumbikarbonathaltigen Lösungen oder direkt mit Kalkstein in Reaktion und lieferten je nach den Bedingungen Malachit oder Kupferlasur (Reaktionsgleichungen s. bei Schneiderhöhn [53]). Beide Minerale finden sich in den Marsberger Gruben. Im Zechsteinkalk wird der Kalk als solcher den Niederschlag bewirkt haben, in den Kulmkieselschiefern hingegen calciumbikarbonathaltige Tageswässer bzw. Tageswässer, welche in den Zechsteinschichten Calciumbikarbonat aufgenommen haben.

Das Auftreten der beiden Kupferkarbonate ist, wie allgemein, sehr verschiedenartig. Malachit kommt ausschließlich derb vor; in älteren Bauen wurde Malachit in 3—4 mm starken, die Kieselschieferbruchstücke überziehenden Krusten gefunden, sowie mehrfach auf Hohlräumen und Spalten als kleine nieriige Gelkugeln abgeschieden. Auf der 33 m-Sohle der Grube Mina beobachtete Verf. Malachit in Form eines erdigen Pulvers in einer eisenschüssigen Kluftausfüllung.

Die derben Kupferglanzeinschlüsse der 2. Hauptkluft der Grube Friederike werden z. T. von Malachitnähten durchsetzt. Die Oxydation hat ihren Ausgang von Haarspalten genommen, welche in sehr vielen Präparaten Malachit erkennen lassen.

Kupferlasur wurde ebenfalls in erdiger Form auf der 33 m-Sohle der Grube Mina beobachtet; jedoch kommt Kupferlasur zumeist in kleinen Kristallen oder als streusandartiger Überzug auf dem Kieselschiefer oder Zechsteinkalk vor. Kupferglanzknollen aus den über dem Kilian-Stollen gelegenen Abbauen der Grube Oskar waren gelegentlich mit schönen Kupferlasurkristallen überzogen. Kleine radialstrahlig aufgebaute Kügelchen sind seltener.

Durch die 32 m-Sohle der Grube Friederike ist in den „Kieselkalken“ ein abbauwürdiges Feld erschlossen, welches nur Malachit in

Form dünner Überzüge auf den Schicht- und Spaltflächen führt. Nach Paeckelmann [38] sind die Kupferkarbonate in den „Kieselkalken“, soweit sie bis heute in diesem Horizont beobachtet wurden, aus zirkulierenden Wässern abgesetzt und „nicht durch Oxydation sulfidischer Erze entstanden“, welche in diesem Falle am Orte der heutigen sekundären Produkte vorhanden gewesen sein müßten. Gegenüber dieser Auffassung sei hier das 1927 abgebaute Bornitvorkommen in den „Kieselkalken“ der 19 m-Sohle der Grube Mina erwähnt; der Bornit war hier nur oberflächlich in Malachit umgewandelt. Auch sonst kann bzw. konnte man in derben Malachitmassen gelegentlich noch einen sulfidischen Kern finden, ein sicheres Zeichen dafür, daß die Karbonatisierung in diesen Beispielen an Ort und Stelle aus sulfidischen Erzen vor sich ging.

2. Rotkupfererz. Rotkupfererz kommt sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch im Marsberger Grubenbezirk vor. Im 2. Tiefbau der Grube Mina geht augenblicklich noch Abbau in einem Feldesteil um, welcher infolge seiner geringen Entfernung von der Tagesoberfläche (80 m) ausschließlich Rotkupfererz mit etwas Zementkupfer führt. Rotkupfererz tritt hier in kleinsten Kristallen und kristallinen Überzügen in einem sehr stark zerrütteten Kieselschiefer auf. Die Oxydation des Kupfersulfids zu Oxyd ist vollständig, da m. W. Kupfersulfide hier nie angetroffen sind. Zu Karbonatbildungen kam es in dieser Teufe nicht.

In der Grube Oskar war Rotkupfererz in derselben Ausbildung auch mehrfach anzutreffen.

Im Bezirk der Grube Friederike sind die Verhältnisse insofern andere, als man hier Rotkupfererz sehr viel im derben Kupferglanz der 2. Hauptkluft von 8—10 m über dem Beuststollenniveau bis zum 2. Tiefbau mikroskopisch antrifft. Die Teufe beträgt 131 m. Auf Haarspalten findet man in diesem Kupferglanz Brauneisen, welches Rotkupfererz in teilweise rundlichen, oft auch sechseckigen Querschnitten eines Oktaeders oder Rhombendodekaeders enthält, vielfach mit einem Kern von ged. Kupfer.

Die Reflexfarbe entspricht genau der von Schneiderhöhn [48] angegebenen: bläulichweiß mit einem merklichen Stich ins Graue. Die tiefroten Innenreflexe sind sehr oft über das ganze Korn verbreitet. Bei eingehender und wiederholter Beobachtung erwiesen sich diese sechseckigen Rotkupfererzaggregate als schwach anisotrop. Mechanische Deformationen sind bei der guten Kristallbegrenzung als Grund auszuschließen. Da dem triklinen Cu_2O , dem Tenorit, eine andere Reflexfarbe eigen ist, haben wir es mit einem regulären, optisch anomalen Rotkupfererz zu tun. Ramdohr [42a] hat die gleiche Beobachtung gemacht.

Neben Brauneisen tritt im Kupferglanz der 2. Hauptkluft Rotkupfererz als feinverteiltes, zartes Netzwerk auf. Es findet sich sehr oft in Verbindung mit ged. Kupfer, welches ebenfalls den Kupferglanz auf Haarspalten durchsetzt (Abb. 10). Die Reflexfarbe weicht merklich von der des oben beschriebenen Rotkupfererzes ab, sie ist dunkler. In größeren Aggregaten fand Verf. dasselbe Mineral in einem Kupferglanzpräparat der Beuststollensohle und konnte mehrfach mit Sicherheit eine deutliche Anisotropie feststellen.

Der in den beiden beschriebenen Arten des Rotkupfererzes bestehende Farbunterschied könnte darauf beruhen, daß bei dem im Brauneisen liegenden Rotkupfererz die karminroten Innenreflexe mehr zum Ausdruck kommen als bei dem im Kupferglanz liegenden Rotkupfererz.

3. Ziegelerz. Neben dem Rotkupfererz findet sich gelegentlich auf Spalt-
rissen des Kieselchiefers das durch Eisen- und Manganoxyde verunreinigte Ziegelerz.

4. Kupferschwärze. Kupferschwärze (Tenorit) beobachtete Verf. als erdiges, stark abfärbendes Pulver auf dem derben Kupferglanz im 2. Tiefbau der Grube Friederike bei 131 m Teufe, besonders viel in den durch Auslaugung von Kalkspat entstandenen Hohlräumen der bereits erwähnten Kupferkies-
Kupferglanzverwachsungen im 3. Tiefbau der Grube Friederike (137 m).

b) Zementation.

1. Gediegen Kupfer. Gediegen Kupfer tritt in den sulfidischen Erz-
zonen in Form von dünnen Anflügen und unregelmäßig geformten Blechen bis zu 1 mm Stärke, besonders auf Schichtflächen des dunklen Kieselchiefers auf. Im 3. Tiefbau der Grube Mina fand man ged. Kupfer auf kleinen Hohlräumen frei aufsitzend in baumartigen, aus winzigen Kristallen aufgebauten Aggregaten. In geringen Mengen war es in kleinen Hohlräumen brekziöser Partien im Kupferglanz der 2. Hauptkluft der Grube Friederike zu finden.

Ged. Kupfer in Form eines lockeren, fast pulverigen Zements ist ein häufiger Begleiter des Rotkupfererzes im Nordostfeld der Grube Mina; kleine blaßviolette Kügelchen und dünne Anflüge bedecken die Spaltebenen der Kieselchiefer. Das metallische Kupfer ist häufig zuerst bei Gegenwart von Eisen in der Lösung oder durch vorhandene Eisenminerale, vermutlich Sulfide, in schwammiger Form niedergeschlagen. Durch aggregatives Wachstum senkrecht zur Unterlage bildeten sich blechartige Überzüge.

Sehr häufig findet man ged. Kupfer in mikroskopischen Mengen in Verbindung mit Rotkupfererz, in welchem es in lappigen, rundlichen Aggregaten auftritt. Mitunter ist der ganze Querschnitt des Rotkupfererzes von ged. Kupfer eingenommen, also eine vollkommene Pseudomorphosierung eingetreten. Dendritisch aufgebaute Kupferaggregate zeigt ein Präparat aus dem 2. Tiefbau der Grube Friederike in Brauneisen.

Schneiderhöhn [53] schreibt: „Es ist bemerkenswert, daß man bei der chalkographischen Untersuchung von Kupferoxydationserzen nie Rotkupfererz rein findet, sondern stets imprägniert mit Fetzen und

Flocken von ged. Kupfer.“ Hiervon ist jedenfalls das Marsberger Vorkommen auszunehmen, denn es findet sich nicht selten Rotkupfererz, welches frei von ged. Kupfer ist; man kann dagegen wohl behaupten, daß Rotkupfererz „sehr häufig“ einen Kern von ged. Kupfer aufweist.

2. Gediegen Silber. In sehr vielen Kupferglanzpräparaten sowie in dem zu Kupferglanz umgewandelten Pyrit der Gruben Mina und Friederike tritt eine Erzkomponente mit sehr hohem Reflexionsvermögen auf; sie ist isotrop, hat cremegelbe Farbe und läuft beim längeren Stehen der Schliffe in der Luft an. Ebenso bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein schwärzlichbrauner, abwischbarer Beschlag. Es handelt sich um ged. Silber, welches lange, un-

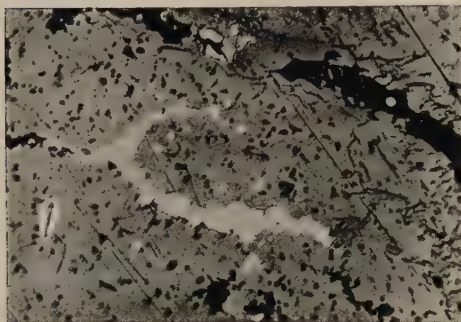


Abb. 10. Grube Friederike, 2. Tiefbau-
sohle. Gediegen Silber (weiß) in Kupferglanz.
Rechts und oben im Bilde Rotkupfererz (etwas
dunkler als Kupferglanz). Vergr. 265 \times .

regelmäßig geformte Ausfüllungen auf 2—3 mm breiten Spältchen bildet (Abb. 10). Da die Ätzung mit Kalilauge negativ blieb, kommt der dem ged. Silber chalkographisch ähnliche Domeykit nicht in Frage.

Aus alten Werksanalysen geht ein geringer Silbergehalt des Erzes (0,01 bis 0,03 % = 100—300 g/t) hervor, der z. T. auf das ged. Silber selbst zurückzuführen ist. Ob auch der mikroskopische Bleiglanz und Fahlerz silberhaltig sind, konnte wegen der Schwierigkeit, die

kleinen Einsprengungen zur Analyse zu gewinnen, bisher nicht festgestellt werden, liegt aber durchaus im Bereich der Möglichkeit.

An anderer Stelle wurde schon gesagt, daß Kupferglanz von sehr vielen Haarspalten durchsetzt wird; auf diesen tritt neben den gesamten Erzen auch ged. Silber auf. In dem Kupferglanz aus der 2. Hauptkluft der Grube Friederike steht ged. Silber direkt in Verbindung mit den Rotkupfererz sowie ged. Kupfer führenden Haarspalten; die ged. Kupfer enthaltenen Spalten führen gelegentlich auf eine kurze Strecke ged. Silber. Dieses ist demzufolge eine Spaltenausfüllung und jünger als die Kupfererze; seine Bildung dürfte mit der ged. Kupfer- und Rotkupfererzentstehung im Zusammenhang stehen.

3. Bornit. Die seit langem abgebaute Zementationszone lieferte große Mengen Bornit in Verwachsung mit Kupferglanz und Kupferkies. An diesen Stufen sind gelegentlich glaskopffartige Oberflächen zu beobachten. Die erzmikroskopische Untersuchung dieses zementativen Bornits ergab folgendes:

An einigen Präparaten aus den oberen Teufen der Gruben Mina und Oskar konnte bei stärkster Vergrößerung ein feinmaschiges Netz-

werk von Kupferglanz im Bornit festgestellt werden; mitunter erweitern sich diese Maschen zu kleinen Körnchen, welche schon mit $\frac{1}{7}$ a-Ölimmersion sichtbar sind, das feine Netzwerk jedoch erst mit $\frac{1}{12}$ a-Immersion.

Von besonderer Bedeutung ist für den vorliegenden Fall, daß die auftretenden Strukturen wohl als Entmischungsstrukturen zu deuten sind (vgl. Rogers und Wherry)¹⁾, was bei der Tatsache, daß wir uns in der Zementationszone befinden, besonders bemerkenswert ist.

Ramdohr [41] hat an manchen Borniten die gleiche Beobachtung gemacht und hält es nicht für ausgeschlossen, daß dieses feine Kupferglanznetzwerk durch Entmischung entstanden ist.

Die Reflexfarbe des vom Verf. untersuchten Bornits entspricht durchaus der normalen, so daß man annehmen darf, daß irgendwie wesentliche Kupferglanzmengen im Bornit nicht mehr enthalten sind. Mitunter sind die im Bornit liegenden Substanzen von einem erst mit $\frac{1}{7}$ a-Ölimmersion sichtbaren Kupferglanzsaum umgeben. Vielleicht liegt hier eine Umwandlung des Bornits in Kupferglanz unter dem reduzierenden Einfluß der kohligen Substanz vor, da auch noch Kupferkies in winzigen Partikelchen an der Grenze des Kupferglanzes gegen den Bornit auftritt, welcher beim Zerfall des Bornits frei wurde nach der Formel



Kupferkies in überaus feiner Verteilung wurde auch noch in mehreren anderen Fällen im Bornit angetroffen. Teils ist der Kupferkies in rundlichen Körnern, teils in kommaförmigen Aggregaten vorhanden, eine Erscheinung, welche Ramdohr [41] und Henning [19] ebenfalls beobachtet haben. Die Ursache dieser überaus feinen Verwachsung ist schwer anzugeben. Ramdohr glaubt an eine nur bei erhöhter Temperatur vorhandene Mischbarkeit. Da Verf. aber diese Beobachtung nur an Borniten machte, welche der Zementationszone angehörten, so kommt diese Deutung hier wohl weniger in Frage. Man könnte auch an eine fast vollkommene Kupferkiesverdrängung durch den späteren Bornit denken.

Der zementativ entstandene jüngere Bornit unterlag selbst wieder späterer Verdrängung durch Kupferglanz. Besonderer Beachtung bedarf die Begrenzung der Bornitverdrängungsreste. Diese kann zweifacher Art sein:

1. Zwischen Bornit und Kupferglanz liegt eine wolkige Zone, die unscharf gegen Kupferglanz und Bornit verläuft oder
2. nach beiden Seiten scharf absetzt.

Über die wolkigen Zonen haben Gratton und Murdoch [16] schon berichtet und gute Mikrophotographien davon gegeben. Die Umrisse der Bornitkörner sind zumeist nicht scharf, die bräunliche Reflexfarbe geht über einen schmalen violetten Saum in einen fast

¹⁾ A. F. Rogers und E. T. Wherry, Science 42, 386, u. a., 1935.

dunkelblauen Kupferglanz über (Abb. 11). Daß es sich hier um einen im Zerfall begriffenen Bornit handelt, zeigt folgende Beobachtung.

In den Spaltrissen des Bornit hat sich sekundärer Kupferkies in lanzettförmigen Aggregaten gebildet. An jenen Stellen jedoch, wo der Bornit sich gänzlich aufgelöst hat, bleiben die Kupferkiesaggregate bestehen und werden von dem sonst den Bornit einfassenden dunklen, wolkigen Hof umgeben, das letzte Anzeichen dafür, daß hier Bornit bestanden hat.

Ein Präparat von der 33 m-Sohle der Grube Mina zeigte folgendes:



Abb. 11. Grube Mina, oberhalb des Gustav-Stollens. Zerfallender Bornit mit Kupferkies (weiß). Die wolkigen Zonen treten deutlich als dunkler Rand hervor. Vergr. 265 ×.

Ein im Kieselschiefer verlaufendes Bornitschnürchen wird durch einen schmalen, scharf begrenzten dunkelblauen Saum eingefasst. Gelegentlich greift dieser auf Spaltrissen in den Bornit hinein. Teilweise liegen in dem Saum noch kleinste, mit $\frac{1}{12}$ a-Öl-immersion eben wahrnehmbare Bornitreste.

In einem anderen Kupferglanzanschliff werden die Verdrängungsreste des Bornits durch einen hellgrauen, leicht rotstichigen Saum umgeben. Mit stärkster Vergrößerung erkennt man, daß auch schon der noch vorhandene Bornitkern auf Spaltrissen von dem Zerfallsprodukt durchsetzt wird. In den wolkigen Zonen bestehen also auch Farbunterschiede, die auf Änderungen

der chemischen Zusammensetzung schließen lassen.

Über die Natur der wolkigen Zonen kann man verschiedener Meinung sein. Graton und Murdoch [16] haben die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um ein Übergangsmineral zwischen Bornit und Kupferglanz handelt; spätere Untersuchungen haben dann ziemlich sicher ergeben, daß diese Zonen aus Kupferglanz und Covellin bestehen. An anderer Stelle erwähnen Graton und Murdoch auch die Möglichkeit einer submikroskopischen Durchdringung von Bornit durch Kupferglanz. Die Bildung des Kupferglanzes ist zweifellos durch Einwirkung von Kupfersulfatlösungen aus dem zementativ entstandenen Bornit bedingt, und zwar vielleicht nach der Gleichung



Da bei dieser Umsetzung gleichzeitig Covellin gebildet wird, hat die Annahme sehr viel für sich, daß dieser bei der Entstehung der

wolkigen Zonen beteiligt ist. Der beobachtete hellgraue, leicht rotstichige Saum läßt die Vermutung gerechtfertigt erscheinen, daß auch der Bornit an der Bildung solcher Übergangszonen beteiligt sein kann. Die unscharfen Begrenzungen wurden, bis auf eine Ausnahme, nur an Erzen der Zementationszone gemacht. Es handelt sich also um einen zementativ entstandenen Bornit, der nach seiner Bildung fast völlig in Kupferglanz übergegangen ist. Als Ausnahme beobachtete Verf. in einem der Mittellohleder Grube Mina entstammenden Kupferglanz Bornit (Entfernung von der Tagesoberfläche 118 m). Es ist aber auf Grund besonders dazu geeigneter Verhältnisse — wie seitliche Abdichtung der Spalten — durchaus möglich, daß die Zementationserscheinungen auf Spalten bis tief unter den Grundwasserspiegel fortsetzen.

Die unter 2. angeführten Verhältnisse zeigte ein Präparat aus der Grube Friederike. Im Kupferglanz liegende Bornitaggregate werden von einem dunkelblauen, gegen Kupferglanz und Bornit scharf begrenzten Rand umgeben. Während bei den besprochenen in der Farbe differierenden Säumen um die Bornitverdrängungsreste das allmähliche Fortschreiten des Prozesses durch den wolkigen Charakter angezeigt ist, scheinen die Verhältnisse bei der unter 2. angeführten Beobachtung mit der scharfen gegenseitigen Abgrenzung der Reaktionsprodukte doch anders zu liegen. Eine sichere Erklärung dieser Erscheinung läßt sich jedoch auf Grund der nur einmaligen Beobachtung nicht treffen.

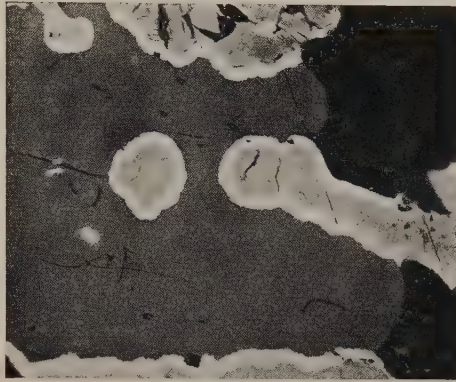


Abb. 12. Grube Mina, 20 m-Tiefbau-
sohle. Kupferglanz (grau) im Kern wird
von einem Bornitring (dunkelgrau) und dieser
wieder von einem Kupferkiesring umgeben.
Die Erze sind einem Kalkspatgängchen als
Fortsetzung eines Kupferglanzganges einge-
lagert. Vergr. 72 \times .

4. Kupferglanz. Jüngere Kupferglanzbildungen sind mehrfach an Erzen aus den oberen Teufen zu beobachten. So findet sich Bornit, der von Haarspalten, die beiderseitig von einem Kupferglanzband eingefast sind, durchsetzt wird; die Abhängigkeit der Kupferglanzbildung von Rissen ist hierbei eindeutig und bezeugt den sekundären Charakter des Kupferglanzes in bezug auf den Bornit.

Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung Beobachtungen an dem bereits erwähnten „bronzefarbigem“ Erz aus der Grube Friederike. Die Kupferkies-Kupferglanzverwachsungen sowie die in ihr verlaufenden etwas jüngeren Kupferglanzgängchen werden

von schmalen, aber aus bedeutend größeren Körnern bestehenden Kupferglanztrümmern durchsetzt.

Ein gleicher Fall wurde an einem Präparat aus dem 20 m-Tiefbau der Grube Mina beobachtet. Durch eine Verwachsung von Kupferglanz mit Bornit zieht sich ein breites Kupferglanztrum entlang, welches vollkommen frei von Bornit ist. Statt dessen wird das Kupferglanztrum von schmalen, stufig abgesetzten Kupferkiesgängen mit randlicher Bornitbildung durchsetzt. Im weiteren Verlauf dieses Trums

zeigen sich Strukturen, wie sie Abb. 12 und 13 darstellen. Ein Kupferglanzkern (Abb. 12), um diesen ein schmales Bornitband, gefolgt von einem ebenso breiten Kupferkiesband, liegt in Kalkspat, der das Kupferglanztrum gelegentlich unterbricht.



Abb. 13. Grube Mina, 20 m-Tiefbausohle. Ein grobkörniges Kupferglanztrum liegt in feinkörnigem Kupferglanz. In den Spalten des grobkörnigen Kupferglanztrums liegt Kupferkies als Füllung (weiß).

Vergr. 72 ×.

Die Annahme, daß es sich um eine zweite Kupferglanzfolge handelt, wird durch die Ätzung mit konz. Salpetersäure bestätigt. Das Kupferglanztrum besteht aus wesentlich größeren Körnern als der dieses Trum enthaltene Kupferglanz (Abb. 13). Zweifellos haben spätere Lösungen den in der Spalte bereits vorhandenen Kalkspat verdrängt. Als erstes Erz fiel Kupferglanz aus; auf seinen Spaltrissen drangen erneut Lösungen nach, welche die Bildung des Kupferkieses bewirkt haben. Vielleicht haben Diffusionsvorgänge auch mitgewirkt, wodurch man sich das randliche Auftreten des Bornits erklären könnte.

Ramdohr ist durch seine umfangreichen Untersuchungen zu der Überzeugung gekommen, daß man hinsichtlich der Korngröße des Kupferglanzes gegebenenfalls Rückschlüsse auf den ascendenten oder deszendenten Charakter des Kupferglanzes ziehen kann, und zwar soll grobkörniger Kupferglanz für Entstehung aus ascendenten, feinkörniger hingegen für Entstehung aus deszendenten Lösungen sprechen. Da beide Lösungen sich im wesentlichen durch die Temperatur unterscheiden, kann man für das vorliegende Beispiel auf das Auftreten mehrerer verschieden temperierter Lösungsschübe schließen.

5. Kupferkies. Nach den noch vorhandenen Stufen aus den oberen Teufen der Gruben Mina und Oskar zu urteilen, ist Kupferkies in der Zementationszone nur untergeordnet aufgetreten. Seine Entstehung aus umgewandeltem Bornit und sein Vorkommen in kleinsten Aggregaten und Flittern in diesem wurde bereits im Kapitel

„Bornit“, S. 499, besprochen. In den meisten Fällen ist Kupferkies als gleichaltrig mit dem Bornit anzusehen (Abb. 14). Bandförmige, stark gefaltete Lagen von Bornit wechseln mit Kupferkies regelmäßig ab. Der letztere tritt oft in vier bis fünf genau parallel laufenden Bändern auf; der zwischen ihnen liegende Bornit enthält kleinste unregelmäßig eingelagerte Kupferkiesschmitzen. Diese Erscheinung ist durch Diffusion mit anschließender rhythmischer Fällung deutbar. Die zunächst gelförmige Bornitfällung war in überwiegender Menge vorhanden und diente den passierenden Lösungen als Reaktionsraum. Die allseitig gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit für Lösungen in durchlässigen Medien ergibt eine kugelförmige Fällungsfront. Stutzer [44] glaubt, daß der Stoff unbekümmert um die Ausfällung der ersten Kugelfront (bei Stutzer steht „des ersten Ringes“) weiter diffundiert, um neue Kugelfronten zu erzeugen.

6. Covellin. In der Beschreibung des Bleiglanzes der 32 m-Sohle der Grube Friederike erwähnt Handzik [17] bereits das Auftreten von Covellin „an den Rändern idiomorpher Bleiglanzkristalle“. Der Bleiglanz ist z. T. weitgehend zersetzt und in Weißbleierz umgewandelt. Dieser sekundäre Prozeß ist auch auf Spaltflächen der beschriebenen primären Bleiglanzknoten vorgedrungen; in der karbonatischen Masse tritt Covellin in kleineren, oft aber auch in größeren Aggregaten auf, ohne mit dem Bleiglanz in Verbindung zu stehen.

Ganz vereinzelt fand Verf. in der Spaltenausfüllung noch Kupferglanz, so daß man annehmen kann, daß der Covellin aus dem Kupferglanz hervorgegangen ist.

Überaus häufig findet man Covellin in den drei zementativen Kupfersulfiden Bornit, Kupferglanz und Kupferkies. Der Umbildung des Kupferglanzes zu Covellin folgte die Ausfüllung der Risse mit Hutmineralien. Zumeist wird der Kupferglanz von scheinbar auf den Korngrenzen verlaufenden Rissen und Spältchen durchsetzt, welche die Oxydationserze Malachit, Kupferlasur und Brauneisen enthalten. In diesem Netz der Haarspalten ist Covellin sehr viel in Form von kleinen Fiederchen entwickelt, die auf Korngrenzen in den Kupferglanz vordringen.

Kupferkies unterliegt ebenfalls der Covellinisierung, welche stets von den das Erz durchsetzenden Spalttrissen ausgeht, wobei Covellin z. T. in Idioblasten auf den Korngrenzen des Kupferkieses erscheint.

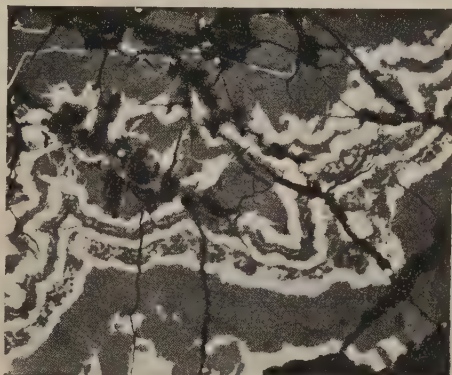


Abb. 14. Grube Mina, oberhalb des Gustav-Stollens. Rhythmische Füllung zwischen Kupferkies (weiß) und Bornit (dunkelgrau). Vergr. 72 \times .

Der Bornit zeigte ähnliche sekundäre Covellinbildungen in Abhängigkeit von Spaltrissen.

7. Pyrit. Eine jüngere Generation des Pyrits im Vergleich zu der bereits beschriebenen älteren Generation wurde mit Kalkspat vergesellschaftet in der 2. Hauptkluft der Grube Friederike gefunden. Kleine, undeutlich ausgebildete Kristalle sind gelegentlich auf Kalkspat aufgewachsen; u. d. M. erwies sich der Pyrit vollkommen frei von Erzbeimengungen und kohligen Substanzen. Aus diesem Grunde besteht die Berechtigung zu der Annahme, daß dieser speisgelbe, überaus selten in den Marsberger Gruben anzutreffende Pyrit erst nach der Kupfererzbildung unabhängig von dieser entstand und wahrscheinlich deszendend zum Absatz kam.

Die späteren Mineralbildungen, welche Kupfer-Eisensulfate, Chalkanthit, Bittersalz usw. enthalten, sollen in diesem Zusammenhang nicht näher besprochen werden.

C. Beziehungen zwischen Nebengestein und Lagerstätte.

Der Hauptträger der Kupfererze, der dem Unterkarbon zugehörige Kiesel-schiefer, besteht in seiner Grundmasse aus z. T. eckigen, meist gerundeten Quarzkörnchen. Zwischen ihnen ist die schwarze Farbe des Lydits verursachende kohlige Substanz eingelagert. Als akzessorische Gemengteile treten Serizitblättchen, Rutil, Chlorit und Zirkon auf. Daß die Lydite Marsbergs nicht bitumenhaltig sind, hat Handzik [17] bereits durch trockene Destillation festgestellt. Bis in die fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kamen für den Abbau der Kupfererze auch die nur noch über der heutigen Grube Friederike liegenden Kupferletten des Zechsteins in Frage, in denen Kupferglanz in Verwachsung mit Bornit in feinsten, nur mikroskopisch wahrnehmbarer Imprägnation auftritt. Eingehende Untersuchung über die Erzführung der Kupferletten anzustellen, ist heute leider unmöglich, da nicht genügend unverwittertes Material in den ca. 70 Jahre auflässigen und zum größten Teil verbrochenen Abbauen im Zechstein gesammelt werden kann.

Das Nebengestein der Lagerstätte führt als primäres Erz syngenetischen Schwefelkies. Besonders reich an Pyrit ist der dickbankige Kiesel-schiefer; das Gestein ist stellenweise mit bis zu 5 mm großen Pyritindividuen bankweise durchsetzt.

Die 2—3 cm dicken, plattenförmigen Pyritbänkchen, welche im dunklen Kiesel-schiefer oft über große Flächen verbreitet sind, erweisen sich schon bei Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge als sehr unrein. Bei nicht zu starker Vergrößerung sieht man unzählige z. T. idiomorph ausgebildete Pyritindividuen, welche regellos in einer kohligen Substanz enthaltenen Masse eingebettet sind. Mitunter werden diese Pyritbänkchen von einer feinen schwarzen Lage parallel den Schichtflächen durchsetzt, die im Querschnitt als dünne schwarze Naht erscheint (vgl. Abb. 19). Der Pyrit kommt nicht nur in Form der ge-

schilderten Pyritbänke vor. In den dunklen Kieselstiefern findet man auch eine der Schichtung parallel verlaufende Streifung in Abständen von bis zu 5 mm, welche durch massenhafte Anhäufungen kleinster Pyritindividuen bedingt wird. Der Pyrit ist im allgemeinen nicht gleichmäßig verteilt, sondern lokal angereichert.

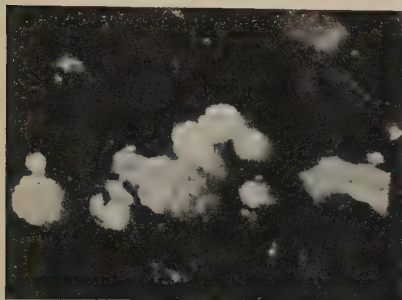


Abb. 15.

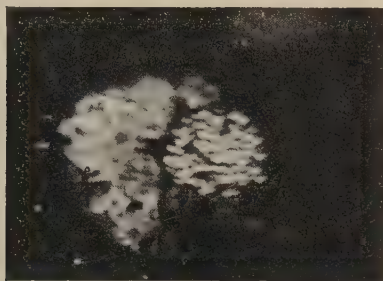


Abb. 16.

Abb. 15—17. Grube Friederike, Grundsohle.

Die kleinsten syngenetischen Pyriteinsprengungen im Kieselstiefer (schwarz) sind z. T. in Kupferglanz, Kupferkies oder Bornit umgewandelt. Der noch erhaltene Pyrit erscheint in Punktform.

Vergr. 470 × (725 ×).



Abb. 17.

Besonders die Flexuren und Verwerfungen, welche die Pyritbänken in den Zerrüttungszonen mitgemacht haben, sprechen für ihren syngenetischen Charakter. Syngenetisch, vielleicht auch diagenetisch mit dem Gestein gebildete Pyritkonkretionen von Walnuß- bis Taubeneigröße sind weniger häufig. Sie enthalten ebenfalls kohlige Substanz. Kleinste Konkretionen von 2—50 μ Größe sind jedoch recht zahlreich. Handzik [17] hat sie als Kristallaggregate gedeutet, „welche aus verdünnten Lösungen abgeschieden wurden“. Anhaltspunkte, welche für das Vorliegen vererzter Schwefelbakterien sprächen, wie sie Schneiderhöhn [51] aus dem Mansfelder Kupferstiefer und dem liassischen Posidonienschiefer Schwabens beschrieben hat, hat Verf. vorläufig nicht gefunden.

Wohl aber konnte festgestellt werden, daß diese mikroskopischen Eisenbisulfidaggregate oft den Anlaß zur Zementation von Kupferreichsulfiden (Kupferglanz, Bornit und Kupferkies) aus den die spätere

Imprägnation verursachenden Kupferlösungen boten. Es lassen sich nämlich alle Übergänge von den reinen Eisenbisulfid-konkretionen bis zur vollständigen Pseudomorphosierung durch die genannten Imprägnationserze verfolgen, wie sie die Abb. 15—17 zeigen. Man hat es hier mit sekundär umgewandelten, sehr kleinen Eisenbisulfidkonkretionen zu tun, wie sie in ähnlicher Form Schloßmacher [45] vom Mansfelder Kupferschiefer beschrieb.



Abb. 18.

Abb. 18. Grube Friederike, Grundsohle.

Bornit (dunkelgrau) auf eine syngenetische Pyritlinse aufzementiert. Das Bild zeigt das allmähliche Abklingen des Bornits nach dem Innern der Linse zu
Vergr. 72 ×.



Abb. 19.

Abb. 19. Grube Friederike, Grundsohle.

Ein in Kupferglanz umgewandeltes syngenetisches Pyritbänkchen (Teilausschnitt). Im Kupferglanz (hellgrau) gelegentlich noch Pyritrelikte (heller als Cu_2S).
Vergr. 72 ×.

Besonders gut lassen sich die Umwandlungserscheinungen an den 3—4 cm großen ovalen Pyritlinsen beobachten, welche einwandfrei den Beweis erbringen, daß die Verdrängung des Pyrits von außen nach innen fortschreitet (Abb. 18). Mitunter ist die Verdrängung an Pyritbänkchen und -linsen soweit fortgeschritten, daß nur noch ein Kern von Pyrit zurückblieb, der sich u. d. M. in unzählige kleine Pyritaggregate auflöst, zwischen denen Kupferglanz und Bornit auftreten.

Im Zusammenhang hiermit finden die in der Grundsohle der Grube Friederike vorkommenden Kupferglanzbänkchen, welche äußerlich den Pyritbänkchen mit der in ihrer Mitte verlaufenden schwarzen Naht gleichen, ihre Erklärung.

U. d. M. sieht man in beiden Arten regellos in kohlige Substanz eingelagerte Kupferglanzindividuen, oft miteinander durch schmale Trümer verbunden (Abb. 19), welche fast stets einen mehr oder weniger großen Pyritkern enthalten. Hieraus geht hervor, daß diese Kupferglanzbänkchen ehemals aus syngenetischem Pyrit bestanden, wie er in derselben Ausbildung bereits beschrieben wurde. Von der die Bänkchen durchsetzenden Kluft aus erfolgte die Umwandlung.

Die gelegentlich im zerrütteten Kieselschiefer auftretenden Bornitbohnen lassen die Vermutung zu, daß sie das Endstadium einer Pyritverdrängung darstellen.

Die Pyritkonkretionen des Mansfelder Kupferschiefers sind in Rückennähe fast ausnahmslos in Kupferglanz umgewandelt. Für das Marsberger Kupfererzvorkommen ist die Umwandlung weit mannigfaltiger und ergibt folgendes Bild:

Die Umwandlung besteht in der Bildung von: 1. Kupferglanz, 2. Bornit, 3. Kupferglanz und Bornit (Kupferglanz oft lamellar), 4. Kupferglanz mit Zerfallsprodukten von Bornit.

Die letztere Art ist seltener anzutreffen. Es liegen demnach die Paragenesen

Pyrit-Kupferglanz und Pyrit-Bornit

vor. Diese Erscheinung weicht von der Paragenesis der Kupfersulfide ab, welche nicht durch Pyrit ausgefällt wurden, indem hier sowohl Kupferglanz als auch Bornit, beim epigenetischen Pyrit sogar Kupferkies, gebildet wurde.

Dies kann wie folgt erklärt werden:

Bei der Einwirkung von Kupfersulfatlösungen auf das Pyritmolekül wird ein Teil des Schwefels zur Bildung von Kupfersulfiden verwendet; der Rest wird zu Sulfat oxydiert. Überschüssige Eisenionen werden fortgeführt, um auf den Schichtflächen der Kieselschiefer unter den erforderlichen Umständen als Hydroxyd abgesetzt zu werden. Je nach der Menge des zurückbleibenden Eisens konnten daraus Kupferglanz, Bornit oder Kupferkies entstehen.

Eine große Rolle bei der Kupfererzbildung kommt den das Nebengestein durchsetzenden Klüften zu. Ihre Ausfüllung ist sehr wechselnd. Teils besteht diese aus dem fein zerriebenen Kieselschiefer mit eingelagerten scharfkantigen Bruchstücken, teils tritt das feine Bindemittel zurück und macht Kalkspat, Quarz oder Kupferglanz, Bornit, Malachit und Kupferlasur sowie Pyrit Platz. Mitunter sind Teile der Kluft offen und mit gut ausgebildeten Kalkspatkristallen ausgekleidet.

Es ist sicher, daß zwischen der Erzführung der Klüfte und derjenigen des Nebengesteins ein Zusammenhang besteht. Mit zunehmender Entfernung von einer Kluft tritt der Kupfererzgehalt der

Kieselschiefer zurück, um schließlich gänzlich zu vertauben. Analoge Verhältnisse herrschten im Zechstein der Grube Friederike.

Beyschlag [6] schreibt darüber:

„Mit dem Eintritt der erzbringenden Gänge in die Zechsteinformation verarmen sie mehr und mehr und führen ihren Kupfergehalt den vielfach sich wiederholenden, nur schwach bituminösen Mergellagen und in noch spärlicherem Grade den diese trennenden Kalkbänken des Unteren Zechsteins zu, um schließlich völlig zu vertauben.“

Nach Stelzner-Bergeat [43] betrug der Erzgehalt des Zechsteins in Rückennähe 5—6 %. Mit zunehmender Entfernung von den Spalten nahm er bis zu 1 % ab. Auch Boden [8] schreibt, daß die Erzführung im Zechstein von

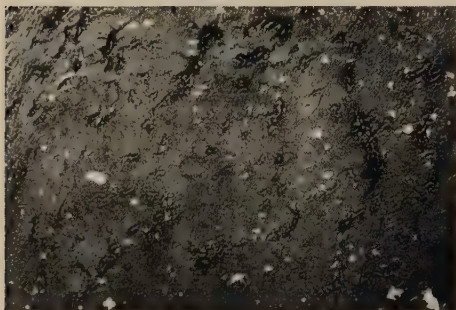


Abb. 20. Grube Mina, 33 m-Sohle.
Kupferglanzimprägnation im Kieselschiefer.
Anschliff. Vergr. 265 ×.

der Spalte aus nach dem Nebengestein zu bald gänzlich aufhörte. Erwähnt sei hier noch, daß nach Meurer [34] und Bergeat [2] die Erzführung der Spalten erst unter dem Zechstein begann, also erst in den Kieselschiefern des Kulm.

Die Imprägnationszonen im Nebengestein haben im großen gesehen, vorwiegend Linsenform. In der Grube Friederike, wo mehrere Parallelklüfte auftreten, greifen die Erz-

zonen infolge geringer Entfernung zwischen den Klüften derart ineinander über, daß hier ein einheitliches Erzlager entstand.

In der Bergrevierbeschreibung werden die Rücken als Gänge angesprochen; Bergeat [2] wendet jedoch ein, daß sie sich von echten Kupfererzgängen dadurch unterscheiden, daß sie so gut wie gar keine Gangarten enthalten.

Von den Spalten aus sind die Kupferlösungen auf makroskopisch sichtbaren Rissen sowie auf den allerfeinsten Kapillarspältchen in das Gestein eingedrungen. Die kleinsten Erzpartikelchen sind nur mit Hilfe des Erzmikroskops festzustellen (Abb. 20). Die Erzführung der Klüfte ist in horizontaler als auch vertikaler Richtung nicht gleichmäßig. Nach der Teufe zu findet beim Übergang der Kieselschiefer in den liegenden Tonschiefer eine Vertaubung statt, jedoch sind Fälle bekannt, wo die Erzführung noch in den Tonschiefer hinabsetzt. Auf der 3. Sohle der Grube Oskar war die „Stufenkammerkluft“ mit dem Nebengestein völlig erzleer, eine Erscheinung, auf welche weiter unten noch zurückzukommen ist.

Die Anschauungen darüber, wie tief die Spalten hinabsetzen, gehen vielfach auseinander, da man in Ermangelung von tiefer gelegenen Aufschlüssen noch keine positiven Feststellungen machen konnte. Strecken, welche im Oberdevonischen Tonschiefer aufgefahren sind, haben sehr häufig Klüfte, die jedoch zumeist erzleer waren, angetroffen.

Paeckelmann [38] ist der Meinung, daß auf Grund der geringen Verwurfshöhen die Reichweite der Spalten nicht sehr beträchtlich sein kann und sagt: „Wir haben kein Recht, anzunehmen, daß eine der Störungen bis in Tiefen reicht, die für die Lieferung primärer Erze in Betracht kommt.“ Trotzdem wäre es denkbar, daß auch Spalten mit geringen oder gar nicht ablesbaren Verschiebungsbeträgen weit in die Tiefe setzen.

D. Teufenunterschiede.

Um die Betrachtung der Teufenunterschiede primärer und sekundärer Natur in der Lagerstätte besser verfolgen zu können, sei eine Zusammenstellung der Sohlenentfernung von der Tagesoberfläche für die Grube Mina vorausgeschickt.

Sohlen	Höhe über N. M. m	Entfernung von der Tagesoberfläche m
Gustav-Stollen	298,3	67
33 m-Sohle	307,1	75
27 m-Sohle	302,4	80
19 m-Sohle	292,14	90
Friedrich-Stollen	273,3	110
Mittelsohle	265,0	118
1. Tiefbausohle	252,3	130
Zwischensohle	245,4	137
2. Tiefbausohle	236,2	145
3. Tiefbausohle	217,7	165
2. Tiefbausohle „Östliche“	236,2	80

Das östliche Feld im 2. Tiefbau muß aus der Aufstellung herausgelassen werden, da die Entfernung von der Tagesoberfläche nur 80 m beträgt; das Feld liegt bereits am Talgehänge des Kohlhagens.

Nach Bodens Mitteilung begann das Auftreten von sulfidischen Erzen auf dem Gustav-Stollen, wenige Meter über der jetzt noch im Abbau befindlichen 33 m-Sohle, auf welcher rein karbonatische und rein sulfidische Klüfte vorkommen; ebenso verhält es sich mit der 19 m-Sohle. Der Friedrich-Stollen und die Mittelsohle sollen ebenfalls noch Karbonate geliefert haben, daneben Kupferglanz, Bornit, Rotkupfererz und ged. Kupfer. Unterhalb der Mittelsohle hat Verf. keine Karbonate mehr gefunden, die Erzführung wurde rein sulfidisch, da-

neben aber in der Zwischensohle sehr viel Kupferblech und etwas Rotkupfererz. Ged. Kupfer wurde, wie bereits erwähnt, auch noch im 3. Tiefbau gefunden. Nach Boden beginnt die Kupferkiesführung erst im Niveau des Friedrich-Stollens, was jedoch nicht den Tatsachen entspricht. Verf. stellte Kupferkies bereits in der 33 m-Sohle sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch fest.

Die Hauptteile der Oxydationszone sind bereits in den früheren Jahren abgebaut. Die heute noch vereinzelt neben Sulfiden auftretenden Karbonate sind als Ausläufer der Oxydationszone zu betrachten, welche sich vielleicht zur Zeit der Bildung unterhalb des Grundwasserspiegels befanden. Nach Meinung Schneiderhöhns [53] können konzentrierte Lösungen gelegentlich durch den Grundwasserspiegel hindurchsickern und Sauerstoff mitreißen. Auch Hummel [21] nimmt an, daß die Reichweite des Sauerstoffs bis unter das Grundwasser vergrößert werden kann, so daß manche, sonst schwer erklärbare tiefergelegene Nester von Oxydationserzen auf diese Weise gedeutet werden können.

Im östlichen Feld des 2. Tiefbaues treten nur Rotkupfererz und Zementkupfer auf; Oxydations- und Zementationsvorgänge greifen ineinander über. Da das Feld am Talgehänge liegt, konnte die Oxydation hier besonders wirksam sein.

Nach Paeckelmanns Ansicht soll in Marsberg keine Zementationszone vorhanden gewesen sein, „sie wäre nur dann vorstellbar, wenn beträchtliche Verschiebungen des Grundwasserspiegels stattgefunden hätten; das ist aber aus Gründen, die hier nicht näher angeführt werden können, nicht anzunehmen“. Verf. möchte sich demgegenüber der Meinung Bodens anschließen, daß eine Zementationszone vorhanden war, wenigstens partiell, aber zum größten Teil abgebaut ist. Entscheidend sind hierfür die mir überlassenen Stufen aus den oberen Teufen, welche durchaus Zementationscharakter tragen. Das Auftreten des Bornits mit Kupferkies auf der in der Zwischensohle gefundenen großen Kupferglanzknolle (S. 492) kann nur durch zementative Vorgänge erklärt werden, ähnliche Bildungen wurden von mir in einem Abbau der 19 m-Sohle beobachtet. Auch die mehrfach an den syngenetischen Pyritlinsen auftretenden Überkrustungen durch Kupfererze können so gedeutet werden.

Daß Grundwasserspiegelverschiebungen stattgefunden haben, darf wohl angenommen werden, wenngleich diese keineswegs beträchtlich gewesen sein müssen. Der Grundwasserspiegel setzt ja den Zementationsvorgängen keine Grenze; sie können auf geeigneten Spalten bedeutend tiefer greifen.

In der Grube Oskar werden, nach Erzstufen aus dem Niveau des Flora-Stollens zu urteilen, die gleichen oder zumindest ähnliche Ver-

hältnisse vorgelegen haben. Die Erzverteilung für den 1. und 2. Tiefbau war leider nicht mehr beobachtbar.

In der neuen Grube Friederike sind oxydative Vorgänge kaum wahrzunehmen, sie sind fast gänzlich auf die über den dunklen Kiesel-schiefern lagernden Schichten beschränkt. Etwa 10 m über dem Beust-Stollen wurden auf Kalkspat streusandartig verteilte Kupferlasurkristalle gefunden. Im Kupferglanz der 2. Hauptkluff trat Malachit auf feinen Spalttrissen auf.

Für das Vorhandensein einer Zementationszone hat der Mineralbefund keine Anhaltspunkte ergeben; sie scheint in der Grube Friederike zu fehlen. Hierfür hat die Ansicht Paeckelmanns Gültigkeit.

Hinsichtlich der Erzführung im allgemeinen kann gesagt werden, daß Kupferglanz nach der Teufe zu gegenüber Bornit zunimmt; Bleiglanz, Zinkblende und Fahlerz konnten im 3. Tiefbau der Grube Mina nicht nachgewiesen werden.

Nach Boden [8] besteht in der Gangartenführung ein Unterschied: Quarz soll hauptsächlich in den oberen Sohlen auftreten und wird nach der Teufe zu durch Kalkspat fast vollständig ersetzt. Handzik [17] hat zwar zunächst das Gegenteil festgestellt, aber später schreibt er: „Nach der Tiefe tritt Quarz jedoch zurück und es gewinnt Kalkspat immer mehr an Verbreitung.“

Dieser offensichtliche Widerspruch muß dahingehend gedeutet werden, daß hinsichtlich der Gangartenführung kein Teufenunterschied festgestellt werden kann, daß aber in bezug auf das ganze Gruben-gebiet Quarz gegenüber Kalkspat zurücktritt.

E. Genesis der Lagerstätte.

Wie sehr das Problem der Genesis umstritten ist, beweist der Umstand, daß schon fast sämtliche möglichen Erklärungen gegeben wurden, nämlich:

1. Die Erze sind syngenetisch mit dem Kiesel-schiefer gebildet und nach dem Aufreißen der Spalten ausgelaugt und auf diesen angereichert.
2. Der Erzgehalt der Kiesel-schiefer entstammt den über der Grube Friederike liegenden Kupferletten und wanderte von hier aus in die Kulmschichten.
3. Nach der Spaltenbildung traten Kupferlösungen auf und imprägnierten — azsendent oder deszendent — die zerrütteten Kulmkiesel-schiefer.

Stelzner und Bergeat [43] haben auf Grund der Erscheinung, daß die Kulmkiesel-schiefer die Erzträger sind, die Syngene-se des Vorkommens vertreten. Die Abhängigkeit der Erzführung von den Spalten ist aber der beste Gegenbeweis: die epigenetische Entstehung kann von keiner Seite mehr bestritten werden. Bergeat [2] hat später seine Meinung geändert und ist auch für Epigenese eingetreten.

Die Ansicht, die Kupfererze der Kieselschiefer stammten aus dem Zechstein, ist erstmalig von Buff im Jahre 1819 geäußert und wurde neuerdings von Paeckelmann [38] wieder vertreten.

Die Klufterze sollen nach letzterem nur dort auftreten, wo die zerrütteten Kieselschiefer des Kulms „in unmittelbaren Kontakt mit den Kupferletten gekommen sind“. An den Stellen, wo dies nicht der Fall war, müssen dann allerdings durch zirkulierende Lösungen die Erzkomponenten in solche Teile transportiert worden sein, welche nie von Zechsteinletten überlagert waren.

Paeckelmann betrachtet den Kupferletten als „Kupfersulfidschiefer“, dessen Erzgehalt syngenetischen Charakter trägt, wofür besonders die gleichmäßige Verteilung des Erzes in völlig ungestörten Gebieten spricht.

Damit stehen allerdings die Mitteilungen von Beyschlag [6], Bergeat [43] und Meurer [34] in Widerspruch. Nach ihnen ist die Erzführung der Letten keinesfalls niveaubeständig gewesen, sondern stand in Abhängigkeit von den Rücken. Nach Masling [33] gilt das gleiche auch für die Kupferletten von Thalitter südlich Corbach; die Rücken und deren nächste Umgebung waren für den Bergbau allein maßgebend.

Als Beweis für die Deszendenz der Kupferlösungen wird ferner angeführt, daß man in der Teufe vergeblich nach den Zuführungskanälen der Lösungen gesucht hat. Die Vertaubung der erzführenden Klüfte nach der Tiefe zu unterstützt m. E. aber weder die Deszendenz noch die Aszendenz, da vereinzelt auch Klüfte im Oberdevon bekannt geworden sind, welche erzführend waren, so daß von einem völligen Fehlen durchaus nicht die Rede sein kann¹⁾. Außerdem muß angenommen werden, daß sich auch bei aszendenter Lieferung die Ausfällung in einer nach der Tiefe zu begrenzten Zone abspielen wird. Die über den dunklen Kieselschiefern in der Grube Friederike liegenden hellen Schichten sind auch nur an wenigen Stellen erzhaltig gewesen, trotzdem sie bei Annahme der Deszendenz den Erzlösungen als Bewegungsbahnen gedient haben müssen.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang das Auftreten von Kupfererzen im Oberdevonischen Tonschiefer im Frohental, einem Seitental der Glinde. Durch Versuchsarbeiten in früheren Jahren wurden mehrere kleine Klüfte festgestellt, welche neben Malachit derben Kupferglanz führten, letzteren sogar auf einem Kalkspatgängchen. Eine Deszendenz kann für dieses Vorkommen nicht behauptet werden, da über den obendevonischen Tonschiefern bereits die Zechsteinrauhwacken folgen. Diese Erze könnten also wohl aszendente entstanden sein, wenn man nicht eine seitliche Einwanderung von Cu-

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung des Herrn Dr. Feld (Marsberg) wurde bei Bauausführungen am Kohlhausen im Oberdevon eine große Kupfererzknohle gefunden, welche fast ganz aus Covellin und Pyrit besteht.

Lösungen aus Gebieten, in denen der Kupferletten ausgebildet war, annehmen will.

Weiter ist folgender Gesichtspunkt von Bedeutung: Die von Frankenberg a. d. Eder bis Marsberg auftretenden Kupfererzvorkommen sind in wechselnder Reihenfolge an Zechstein oder Kulm gebunden, ausgenommen Twiste südlich Mengerlinghausen im Waldeckschen, wo in den teils tonigen, glimmerreichen und Lettenbänke führenden Buntsandsteinschichten Kupfererz in Form von kleinen Konkretionen (sog. Graupen) oder dünnen Blättchen enthalten ist. Einem Gutachten von Dechens über die „Kupferlagerstätten im Fürstentum Waldeck“ ist zu entnehmen, daß Klüfte vorhanden waren, an denen eine Erzanreicherung stattgefunden hatte. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß Twiste keine Sonderstellung in der Kupferprovinz einnimmt, sondern aszendente Kupferlösungen in triassische Schichten vordrangen und zum Niederschlag gelangten. In Waldeck sind noch an mehreren Orten gleiche Vorkommen bekannt, z. B. Recklinghausen, Berndorf, Sachsenhausen, Rhoden, Wrexen u. a. Gerade diese Vorkommen, bei denen eine Infiltration aus jüngeren Schichten wohl nicht in Frage kommt, erscheinen andererseits als wichtige Stütze für die Aszendenz der Kupferlösungen in der Marsberger Lagerstätte.

Diese kurze Zusammenstellung zeigt, daß entscheidende Beobachtungen, welche die Frage Deszendenz oder Aszendenz von Lösung und Metallgehalt völlig zweifelsfrei beantworten können, noch nicht vorliegen.

Nun sind zwar Beobachtungen mineralogischer Art gemacht worden, welche den Schluß auf die Wirksamkeit höher temperierter Lösungen durchaus zulassen (Vorkommen lamellaren Kupferglanzes, Markasit-Pyritverwachsungen). Aber selbst, wenn man das Auftreten von lamellarem Kupferglanz als von erhöhter Temperatur abhängig auffaßt und seine Bildung durch etwaige Lösungsgenossen ausschließt, ist damit nur die höhere Temperatur der Lösungen, aber nicht die Herkunft des Stoffbestandes aus der Tiefe bewiesen.

Es ist z. B. durchaus denkbar, daß die überlagernden kupfererzführenden Schichten auslaugenden Lösungen über größere Gebiete hin in die Tiefe sinken und dort auf höher temperierte hydrothermale Quellen treffen, welche beim Wiederaufstieg die geschilderten Erzparagenesen mit Hilfe des aufgenommenen Metallgehalts erzeugen. Auch an Auslaugungswirkung aufsteigender warmer Lösungen wäre zu denken.

Jedenfalls aber braucht nach dem Gesagten keineswegs Lösung und Stoffbestand aszendet zu sein.

Räumt man jedoch die Möglichkeit ein, daß lamellarer Kupferglanz auch bei niedrigerer Temperatur — etwa durch die Anwesenheit bestimmter Lösungsgenossen, entstehen kann, so entfällt überhaupt

ein zwingender Grund für die Annahme der Aszendenz, denn auch die beobachtete „umgekehrte Zementation“ ist nicht völlig eindeutig. Immerhin erscheint es sehr merkwürdig, daß die dem Marsberger ähnlichen Vorkommen wie Mansfeld, Richelsdorf sämtlich am Rande alter Gebirgsrümpfe liegen: Mansfeld am Harz, Richelsdorf am Thüringer Wald und schließlich die Vorkommen des Frankenberg an der Eder bis Marsberg am Ostrande des Rheinischen Schiefergebirges. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß die für die angeführten Kupfererzvorkommen charakteristischen Störungen eine Folge von Gebirgsbewegungen zwischen den Gebirgskernen und den sich anlegenden jüngeren Schichten sind, wobei hydrothermale Quellen auftraten und das ausgelaugte Kupfer auf den Spalten absetzten, oder von dort aus das Nebengestein imprägnierten.

Auf Grund der vorstehend geschilderten Untersuchungen über die paragenetischen Verhältnisse der Kupfererze und ihre Beziehungen zu den Begleitmineralien und Gangarten hat sich der Erzbildungsprozeß folgendermaßen vollzogen:

Die nach dem Aufreißen der Spalten wirkenden tektonischen Kräfte zerbrachen und zermürbten hauptsächlich den spröden Kiesel-schiefer, welcher alsbald durch Kalkspat und Quarz wieder verkittet wurde. Die syngenetischen Pyritlinsen zerbrachen dabei ebenfalls und wurden durch Gangarten verheilt. Die nunmehr an verschiedenen Punkten der Spaltensysteme eindringenden eisenhaltigen Lösungen hatten Gelegenheit, zwischen den teilweise noch locker liegenden Kluftmassen zu zirkulieren und Pyrit oder Markasit niederzuschlagen, welche als Bindemittel wirkten. Nach der Ausfällung des Pyrits bzw. Markasits aus dem Gelzustand unterlagen diese teilweise der Kataklyse. Jetzt erst drangen kupferhaltige Lösungen ein, aus denen sich auf Grund ihrer höheren Temperatur als primäres Erz lamellarer Kupferglanz schied, der sich in der Folge in die rhombische Form umlagerte, wenn nicht der sich entmischende Bornit und vielleicht auch Covellin dieses verhinderten.

Aufsengste mit diesem Vorgang war das Auftreten blei-, zink- sowie schwach arsen- oder antimonhaltiger Lösungen verknüpft, teils etwas früher, teils etwas später, wodurch die Verdrängungen zwischen den Kupfererzen und Bleiglanz, Zinkblende und Fahlerz sich erklären. Nebenher fand auch die teilweise Verdrängung des syngenetischen Pyrits und des beschriebenen Pyrit-Markasitgemenges statt, wobei sich die drei Kupfersulfide Kupferglanz, Kupferkies und Bornit nebeneinander bildeten.

Vielleicht sind es auch diese Lösungen gewesen, welche die Bildung des Kupferkieses in Bornit veranlaßten. Nach dem Abschluß dieses ersten, vielleicht höher temperierten Erzbildungsprozesses fand in

späterer Zeit in der Grube Friederike ein erneutes Eindringen von Kupferlösungen statt; die zweite Hauptkluft füllt sich mit Kupferkies und Kalkspat. Der Kupferkies ging aber zum größten Teil in Kupferglanz über; das aus dem Kupferkies freiwerdende Eisen mag zu der durchgehenden Braunfärbung des Kalkspates beigetragen haben.

Die später einziehenden deszendenden Lösungen schufen eine Oxydationszone, die tiefer sickernden Metalllösungen trafen auf die vorhandenen Sulfide und setzten auf ihnen, teils unter Verdrängungserscheinungen, die Zementationserze ab. Da die Löslichkeit der Sulfide in Wasser äußerst gering ist, müssen Sauerstoff, freie Säuren sowie Salzlösungen eine Rolle gespielt haben.

Über die die Ausfällung der Sulfide bedingenden Agentien sind verschiedene Meinungen geäußert. Bergeat [2] spricht von elektrolytischen Vorgängen, die durch den Kontakt von Graphit mit Pyrit eingeleitet wurden. Boden [8] erwähnt den Bitumengehalt des Kieselchiefers. Handzik hat aber mit Recht das Nichtvorhandensein von Bitumen behauptet; eine Destillation des Kieselchiefers im Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal bestätigte dieses.

Die Schwarzfärbung des Kieselchiefers beruht, wie der Dünnschliff erkennen läßt, auf Anwesenheit kohligter Substanz, nach Correns [11] der neutrale Name für Bitumenrest; der Meinung Handziks ist beizupflichten: daß für die Ausfällung der Sulfide hauptsächlich die Adsorption der kohligten Substanz wirksam war.

Für das Fehlen einer stärkeren Imprägnation der Oberdevonischen Schichten ist folgende Erklärung möglich:

Bei dem Aufreißen der Spalten trat infolge gegenseitiger Bewegungen der Schollen eine Verschmierung der Salbänder durch den Tongehalt der Hembergschichten ein, welche ein Eindringen von Lösungen verhinderte. Wenn eine Kluft nur aufriß, trat dieser Fall nicht ein; die Kupferlösungen konnten eindringen, jedoch nicht soweit wie in dem Kieselchiefer, da dieser zu bedeutend größerer Zerklüftung und mechanischer Zerrüttung neigt. Die hierdurch geschaffenen großen Oberflächen ergaben mit ihrer starken Absorptionskraft eine erhöhte Erzanreicherung im Kieselchiefer.

F. Stellung in der Lagerstättensystematik.

Beyschlag-Krusch-Vogt [4] haben das Marsberger Kupfererzvorkommen bezüglich des Auftretens von Erzen im Zechstein und Kulmkieselchiefer getrennt in die Lagerstättensystematik eingereiht. Das Kieselchiefervorkommen wird zu den epigenetischen Kupfererz-imprägnationslagerstätten, das Zechsteinvorkommen hingegen zu Kupferschiefergruppe gerechnet. Die Untersuchungen haben ergeben, daß eine völlig sichere genetische Erklärung vorläufig noch nicht gegeben werden kann. Dagegen ist unbestreitbar, daß die Erze des Zechsteins ebenso die des Kieselchiefers von Spalten abhängig, beide Gesteinstypen demzufolge nach ihrer Bildung \pm gleichzeitig von den

Spalten aus imprägniert worden sind. Aus diesem Grunde ist es richtiger, das Marsberger Kupfererzvorkommen gleich Twiste in die Gruppe der epigenetischen Imprägnationslagerstätten einzureihen.

G. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

Nach kurzer Darstellung der geologischen Verhältnisse des Marsberger Grubenbezirks wird der Mineralbestand der Gruben Mina, Oskar und Friederike einer eingehenden erzmikroskopischen Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich dabei, daß, nachdem Pyrit, Markasit, Quarz und Kalkspat gebildet waren, Kupferglanz als primäres Erz der Lagerstätte abgeschieden wurde, indem sich Bornit durch Entmischung bildete. Kupferkies und Covellin entstanden etwas später. Eine primäre Kupferkiesbildung zeigte die zweite Hauptkluft der Grube Friederike.

Durch die Einwirkung der Tageswässer wurden Oxydations- und Zementationszone mit einer sekundären Mineralparagenese geschaffen. Das Vorhandensein des Pyrit-Markasitgemenges, des lamellaren Kupferglanzes, des Quarzes, die Feststellung der „umgekehrten Zementation“ usw. können als Merkmale für Aszendenz der Lösungen gewertet werden. Trotzdem ist ein völlig eindeutiger Entscheid über die Herkunft der Lösungen und ihres Stoffbestandes noch nicht möglich. Es darf jedenfalls als sicher angesehen werden, daß die tektonisch stark zerrütteten und zerquetschten Kieselchiefer infolge ihrer größeren Oberfläche den einpassierenden Lösungen bessere Gelegenheit zum Absatz boten, als die festen Kieselkalkbänke der Umgebung, und so eine Konzentration des Cu-Gehalts in einem deutlich abgrenzbaren Bereich hervorriefen. Ob aber der Stoffbestand der Lösungen irgendeinem unbekannten Kupfergehalt der Tiefe entstammt (Aszendenz), ob er auf Auslaugung überlagernder Zechsteinschichten (Deszendenz) beruht, oder ob Auslaugung höherer Schichten mit nachfolgender Versenkung der Lösung in tiefere Niveaus und anschließender Aszendenz angenommen werden muß, entzieht sich vorderhand noch der sicheren Beurteilung. Der letzte komplexe Vorgang kann von demjenigen der reinen Aszendenz vorderhand nicht mit genügender Schärfe unterschieden werden.

Literaturverzeichnis.

- (1) Berg, Über die Mikrostruktur einiger Kupferschiefererze. *Z. f. prakt. Geologie* 27, 93—95, 1919. — (2) Bergeat, Bemerkungen über das Kupfererzvorkommen zu Stadtberge in Westfalen. *Z. f. prakt. Geologie* 1910, 367—372. — (3) Derselbe, Beschreibung der Bergreviere Arnsberg, Brilon und Olpe sowie der Fürstentümer Waldeck und Pyrmont. Bonn, Adolf Mercus, 1890. — (4) Beyschlag-Krusch-Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. Bd. I—II. Ferdinand Enke, Stuttgart. — (5) Beyschlag, Über die

Veränderlichkeit der Form der Erzlagerstätten. Z. f. prakt. Geologie 1919, 53. — (6) Derselbe, Die Erzführung des Kupferschiefers. Z. f. prakt. Geologie 1921, 1—9. — (7) Derselbe, Zur Frage der Entstehung des Kupferschiefers. Z. d. Dtsch. Geol. Gesellsch. 1920. — (8) Boden, Das Kupfererzvorkommen im unteren Glindetal bei Nieder-Marsberg (Stadtberge) in Westfalen. Glückauf 1912, 937—988. — (9) Derselbe, Die kupfererzführenden Buntsandsteinschichten im Fürstentum Waldeck. Z. f. prakt. Geologie 1913. — (10) Brinkmann, Die kontaktpneumatolytische Kupferlagerstätte der Hendersongrube bei Usakos in Deutsch-Südwest-Afrika. Z. f. prakt. Geologie 1924, 33—53. — (11) Correns, Beiträge zur Petrographie und Genesis der Kieselschiefer. Mitt. d. Abt. f. Geosteins-, Erz- u. Kohle usw. 1926, H. 1. — (12) Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, 1926. — (13) Ehrenberg, Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS_2 -Gele insbesondere auf metasomatischen Blei-Zinklagerstätten. N. Jahrb. f. Min., Festschrift Mügge Beil. Bd. 57, 1928. — (14) Frebold, Über Zersetzungserscheinungen an kleineren Blei-Kupfererzgangchen des Magnet-eisenerzlagers der Grube Riesenburg im Lahngebiet. Z. f. prakt. Geologie 1926, 129. — (15) Geipel, Über die Rücken im Mansfelder Revier und ihren Einfluß auf die Erzführung des Kupferschiefers. Diskussionen: Erdmann, Lier, Wolff, Walther. Jahrb. d. Hall. Verbandes 1919, H. 1. — (16) Gratton und Murdoch, The Sulphide Ores of Copper. Some results of microscopic study. Transactions of the American Inst. of Min. Eng. 45, 1914. — (17) Handzik, Zur Frage der Entstehung der Kupfererzlagerstätte von Stadtberge (Marsberg) in Westfalen. Diss. Berlin 1924. — (18) Harrassowitz, Aride Erzanreicherung und die Entstehung des Kupferschiefers. Niederrhein. Geol. Vereinigung 1917—1922, 22—31. — (19) Henning, Chalkographische Untersuchungen an Siegerländer Erzen. N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 55, Abt. A, 1927. — (20) Hoffmann, Erzführung und Erzverteilung des Mansfelder Kupferschiefers und die sich hieraus ergebenden mineralbildenden und -umbildenden Vorgänge im Kupferschiefer. Zbl. f. Min. u. Geol. 1923, 677—680. — (21) Hummel, Einiges über die geologische Bedeutung der Erscheinungen spontaner Polarisation an elektrisch leitenden Gesteinen. Zbl. f. Min. u. Geol. 1924, 66—71. — (22) Kipper, Die Zechsteinformation zwischen dem Diemel- und Yttertal am Ostrande des Rheinischen Schiefergebirges. Glückauf 1908, 1029ff. — (23) Kohler, Adsorptionsprozesse als Faktoren der Lagerstättenbildung und Lithogenese. Z. f. prakt. Geologie 1903, 49ff. — (24) Königsberger und Reichenheim, Über die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierender Oxyde, Sulfide und des Graphits. N. Jahrb. f. Min. 1906, II. — (25) Kraus and Goldsberry, American Journ. of Science 37, 539ff., 1914. — (26) Krusch, Die Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers mit dem Metallmikroskop. Zbl. f. Min. u. Geol. 1923. — (27) Derselbe, Die Verteilung der Metallgehalte (Cu, Mo, Ag und Vd) im Richelsdorfer Kupferschiefer. Ein Beitrag zur Genesis des Flözes. Z. f. prakt. Geol. 27, 76—84, 1919. — (28) Derselbe, Über primäre und sekundäre metasomatische Prozesse auf Erzlagerstätten. Z. f. prakt. Geol. 1910, 165. — (29) Derselbe, Primäre und sekundäre Erze unter besonderer Berücksichtigung der „gel“- und schwermetallreichen Erze. Z. f. prakt. Geologie 1913, 506. — (30) Derselbe, Über die kolloidale Löslichkeit von sulfidischen Erzen, Adsorptions- und Adhäsions-metasomatose und deren Raumbildung. Z. d. Dtsch. Geol. Gesellsch. 72, 1920. — (31) Lang, Der mitteldeutsche Kupferschiefer als Sediment und Lagerstätte. Diskussionen: Schrader, Beyschlag, Walther, Foehr, Gillitzer, Freyberg, Erdmann und Lang. Jahrb. d. Hall. Verbandes 3, 1922, Liefg. 1—3. — (32) Leppla, Über die Zechsteinformation und den Unteren Buntsandstein im Waldeckischen. Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanstalt 11, 40ff. — (33) Masling, Die Erzlager-

stätten des Fürstentums Waldeck. Z. f. prakt. Geologie 1911. — (34) Meurer, Geologische und bergmännische Verhältnisse von Stadtberge. Manuskript im Archiv der Bergakademie Clausthal, 1902. — (35) Overbeck, A metallographic study of the copper ores of Maryland. Economic Geol. 2, 180, 1916. — (36) Pompeckj, Kupferschiefer und Kupferschiefermeer. Branca-Festschrift 1914. — (37) Posnjak, Allen und Merwin, Die Sulfide des Kupfers. Z. f. organ. u. allgem. Chemie 94, 1916 (Referat). — (38) PaECKELmann, Das Kupfererzvorkommen von Stadtberge in Westfalen. Glückauf 1930, H. 32, 33. — (39) Derselbe, Der geologische Bau des Gebietes zwischen Bredelar, Marsberg und Adorf am Nordostrand des Rheinischen Schiefergebirges. Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanstalt 49, 1928. — (40) Ramdohr, Der Silberkobalterzgang mit Kupfererzen von Nieder-Ramstadt bei Darmstadt. Notizbl. d. Vereins f. Erdkunde u. der Hess. Geol. Landesanstalt zu Darmstadt 1923, 5. Folge, H. 6. — (41) Derselbe, Beobachtungen an opaken Erzen. Arch. f. Lagerstättenforschung 1924, H. 34. — (42) Derselbe, Über den Mineralbestand und die Strukturen der Erze des Rammelsberges. N. Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 57 A, II. Hälfte, 1928, Festschrift Mügge. — (42a) Derselbe, Lehrbuch der Erzmikroskopie II. Berlin 1930. — (43) Stelzner-Bergeat, Erzlagerstättenlehre. — (44) Stutzer, Geologische Diffusionen. Z. f. prakt. Geologie 1913 (Referat). — (45) Schloßmacher, Der Kupferglanz im Mansfeldischen Kupferschiefer. Sonderabdruck aus den Mitt. d. Abt. f. Erz-, Salz- u. Gesteinsmikroskopie. — (46) Derselbe, Der Charakter des derzeitigen Erzbestandes des Mansfelder Kupferschiefers. Metall u. Erz 1922, H. 5. — (47) Derselbe, Die sekundäre Erzmineralparagenese des Kupferschiefers. Zbl. f. Min. u. Geol. 1923, Nr. 9. — (48) Schneiderhöhn, Mineralogische Beobachtungen in den Cu-, Pb-, Zn- und Vd-Lagerstätten des Otavi-berglandes Deutsch-Südwest-Afrika. Senckenbergiana 2, 1—15, 62—70, 1920. — Derselbe, Mikroskopische Untersuchung von Erzen. Berlin 1922. — (50) Derselbe, Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenkunde und Aufbereitung. Metall und Erz 1922. — (51) Derselbe, Chalkographische Untersuchungen des Mansfelder Kupferschiefers. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 47, 1922, H. 1. — (52) Derselbe, Vorläufige Mitteilungen über pyrometamorphe Paragenesen in den Siegerländer Spateisensteingängen. Z. f. Kristallographie, Festband 1923. — (53) Derselbe, Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. Fortschritte d. Min. 1924. — (54) Schwake, Das Kupfererzvorkommen von Nieder-Marsberg (Stadtberge) in Westfalen unter besonderer Berücksichtigung des neu erschlossenen Grubenfeldes der „Friederike“. Arch. d. Bergakademie Clausthal 1927. — (55) Turner und Rogers, A Geologic and microscopic study of the magmatic copper sulfide deposits in Plumas county-Cal. Econ. Geol. 9, 359—391, 1914. — (56) Wienert, Die Bildungsbedingungen der sulfidischen Kupfer- und Eisenerze mit besonderer Berücksichtigung des mitteldeutschen Kupferschiefers. Jahrb. d. Hallischen Verbandes 4, 192, 1923/24. — (57) Wolff, Der Kupfergehalt der rotliegenden Eruptivgesteine Mitteldeutschlands. Jahrb. d. Halleschen Verbandes 3, 1922, Lieferung 1—3. — (58) Württemberger, Über die Zechsteinformation, deren Erzführung und den Unteren Buntsandstein bei Frankenberg in Kurhessen. N. Jahrb. f. Min. 1867, 10—38. — (59) Ziess, Allen und Merwin, Some reactions involved in secondary copper sulfide enrichment. Econ. Geol. 11, Nr. 5, 1916.

Zweiter und letzter Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen.

Von **E. Blanck** und **R. Themnitz**.

In einer früheren unserem Gegenstand gewidmeten Untersuchung wurde der Einfluß der auf dem Brocken in einer Höhe von 1142 m herrschenden klimatischen Verwitterungsbedingungen und derjenigen, die in Göttingen in etwa 140 m Höhe vorhanden sind, auf zwei Gesteinsarten, Muschelkalk und Buntsandstein, vergleichsweise zu erfassen gesucht, indem Gesteinsbrocken von gleichartiger Größe beider Gesteine den verschiedenen Klimaeinflüssen dieser Orte während einer Zeitdauer von 5 Jahren ausgesetzt wurden. Das Ergebnis derselben führte zu dem Schluß, daß ein wesentlicher Einfluß des verschiedenen Klimas während dieser kurzen Zeit noch nicht zu erkennen sei. Da aber mit einem derartigen Erfolg von vornherein gerechnet worden war, so sollte diese erste Untersuchung auch nur dazu dienen, einen allgemeinen Überblick zu gewinnen, und es war durch die Aufstellung von noch je zwei weiteren Gefäßen mit gleichem Gesteinsmaterial Sorge getragen, den Verlauf der Gesteinsverwitterung zu einer späteren Zeit nochmals zu prüfen. Der vorliegende Bericht schließt sich somit unseren früheren Ausführungen unmittelbar an, und es muß zu seinem Verständnis auf unsere erste Veröffentlichung hingewiesen werden¹⁾.

Die dieser Untersuchung dienenden, in besagter Weise mit Gesteinsmaterial beschickten Gefäße wurden am 22. September 1934 sowohl vom Brocken als auch vom Versuchsfeld in Göttingen entfernt und dem Laboratorium zugeführt und damit der Versuch abgebrochen, der demzufolge 7 weitere Jahre, also im ganzen 12 Jahre, durchgeführt worden ist. Wenn nun auch nicht zu erwarten war, daß diese für den Gesteinsverwitterungsvorgang immerhin noch sehr kurze Zeit von

¹⁾ E. Blanck und A. Rieser, Vergleichende Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden klimatischen Verhältnissen. Chemie der Erde 3, 437, 1928.

12 Jahren ein abschließendes Urteil erbringen würde, so war doch zu erhoffen, daß wenigstens nach dieser Zeit schon deutlicher in Erscheinung tretende Einflüsse festgestellt werden könnten, worin wir uns denn auch nicht getäuscht haben. Auch traten weitere Umstände technischer Art hinzu, die es uns ratsam erscheinen ließen, den Versuch nicht noch länger laufen zu lassen.

Wie bei der ersten Untersuchung des Gesteinsmaterials im Jahre 1927, so wurde auch diesmal zunächst die Veränderung des Gewichtes der Gesteinsbrocken nach der Zeit der Lagerung ermittelt. Es ergab sich, daß der Muschelkalk (16 kg) während des 12jährigen Liegens auf dem Versuchsfelde in Göttingen um 240 g, auf dem Brocken nur um 80 g Gesamtgewicht zugenommen, d. h. im ersten Fall 1,5 %, im zweiten Fall nur 0,5 % Wasser aufgenommen hatte. Es war also im Vergleich zu der Feststellung vom Jahre 1927 in beiden Fällen eine erhebliche Verminderung der Wasseraufnahme eingetreten und diese noch dazu etwas abweichend erfolgt. Die mit dem zerkleinerten Muschelkalkgesteinsmaterial ausgeführten Trockensubstanzbestimmungen ergaben denn auch für Göttingen 0,77 %, für den Brocken 0,71 % Feuchtigkeit, nachdem allerdings das Material schon durch den Transport und die kurze Aufbewahrung im Laboratorium sowie durch die Zertrümmerung etwas verändert worden war. Die Buntsandsteinbruchstücke der auf dem Brocken gelegenen Probe (12 kg) hatten eine Gewichtszunahme von 610 g, d. h. 5,0 % Feuchtigkeitsaufnahme zu verzeichnen, und bei denjenigen von Göttingen mußten wir eine solche von 1780 g = 14,8 % feststellen, die uns begreiflicherweise sehr in Erstaunen versetzte, wenngleich auch wohl eine Erhöhung des Wassergehaltes zu erwarten gewesen wäre. Jedoch der Unterschied der Gewichtszunahme zwischen beiden Standorten war zu auffallend, als daß hierfür nicht eine besondere Ursache vorhanden gewesen sein mußte. Diese ergab sich denn auch alsbald, als nämlich der untere Teil des das Gesteinsmaterial führenden Zinkgefäßes, der zur Aufnahme des absickernden Wassers bestimmt war, abgeschnitten wurde, denn dieser war fast bis zu seinem gesamten Inhalt mit einer sehr gleichmäßig beschaffenen, dunkelbraun gefärbten Erde erfüllt, die nichts anderes als das Produkt der Tätigkeit von Ameisen darstellte, welche den unteren Gefäßraum zur Anlage eines Ameisenhaufens benutzt hatten. Da durch ihre Tätigkeit aber nicht nur das Sandsteinmaterial unseres Versuches, sondern ebensowohl auch solches aus dem Erdboden des Versuchsfeldes, in den das Zinkgefäß eingesenkt war, in Mitleidenschaft gezogen worden war, so läßt die Untersuchung dieser Sandsteinprobe leider nur noch bis zu einem gewissen Grade vergleichende Schlußfolgerungen in dem von uns gewünschten Sinne zu. Jedoch erwies sich dieser Umstand als nicht so schwerwiegend, wie wir anfangs befürchten mußten und wie es die

nachstehenden Ausführungen dartun werden, da durch ihn nur ein bestimmter Anteil des Sandsteinmaterials, nämlich der durch die Verwitterung hervorgegangene Sand, eine Beeinflussung erfahren hat. Es waren zwar die Sandsteinbruchstücke der obersten Lagen gleichfalls wie die des Jahres 1927 geschwärzt oder z. T. mit Algen, Moos und Flechten überzogen, jedoch noch viel mürber geworden, so daß sie sehr leicht mit der Hand zerbrochen werden konnten, und wenn auch die darunter liegenden Sandsteinstücke noch nicht geschwärzt, sondern noch rot gefärbt erschienen, so waren sie doch gleichfalls sehr mürbe und weich geworden. Insbesondere hatte sich aber durch Zerfall der Sandsteinstücke eine beträchtliche Menge roten Sandes gebildet. Diesen Zustand zeigte sowohl der Inhalt der in Göttingen als auch auf dem Brocken aufgestellten Gefäße, nur war die Verwitterung der in Göttingen aufgestellten Sandsteinmaterialien scheinbar etwas stärker fortgeschritten. Zahlenmäßig kommt jedoch das wirkliche Verhältnis durch nachstehend wiedergegebene Anteilnahme der dem Gehalte nach in den Gefäßen vorhandenen, verschieden angegriffenen Sandsteinbruchstücke zum Ausdruck, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die weit größere Sandmenge des Göttinger Gefäßes z. T. auch wohl der Einwirkung der Ameisen zugeschrieben werden darf.

	Auf dem Brocken gelegen		In Göttingen aufgestellt	
	kg	mit % H ₂ O	kg	mit % H ₂ O
Oberste, stark angewitterte Bruchstücke	2,48	3,08	2,09	1,13
Darunterliegende, weniger an- gegriffene Bruchstücke . .	8,34	2,40	8,53	2,70
Zu Sand zerfallene Bruchstücke	1,77	4,90	2,49	6,69

Hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehaltes erweist es sich allerdings recht auffällig, daß derselbe nach 12jähriger Einwirkung der Atmosphärien viel geringer als nach 5jährigem Einfluß war, was aber vielleicht mit den Witterungsverhältnissen zur Zeit des Abbruchs der Versuche in Verbindung stehen dürfte. Die Muschelkalkbruchstücke wiesen dagegen in ihrer äußeren Beschaffenheit in beiden Fällen der Aufbewahrung keine Unterschiede auf, sie waren äußerlich ziemlich frisch und nur einige Steine etwas gedunkelt.

Die chemische Untersuchung wurde in ganz derselben Weise wie früher durchgeführt, d. h. der in verdünnter Salzsäure lösliche Anteil und die Gesamtzusammensetzung des darin unlöslichen Gesteinsanteils bestimmt und daraus die Bauschanalyse der Umwandlungsprodukte

der beiden Gesteine berechnet. In der nachfolgenden Wiedergabe der auf diese Weise erhaltenen analytischen Befunde wurden des Vergleiches wegen auch diejenigen der Untersuchungen des Jahres 1927 mit einbezogen. Wir beginnen der Einfachheit halber mit den Resultaten der Untersuchung der Muschelkalkverwitterung.

Muschelkalk.

	Ursprüngliche Zusammen- setzung	Verwitterung in Göttingen		Verwitterung auf dem Brocken	
		1927	1934	1927	1934
	%	%	%	%	%
HCl-Auszug					
unlöslicher Rückstand	8,53	9,02	9,75	9,02	7,99
SiO ₂	0,16	0,17	0,02	0,18	0,02
Al ₂ O ₃	0,12	0,17	0,26	0,13	0,17
Fe ₂ O ₃	1,02	0,96	0,46	0,97	0,52
CaO	49,26	48,88	49,15	49,12	50,25
MgO	1,34	1,36	0,55	1,35	0,63
Alkalien . .	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CO ₂	38,50	38,31	38,56	38,41	38,29
Hydr. H ₂ O .	0,72	0,97	1,10	0,88	1,82
Feuchtigkeit	0,52	0,44	0,18	0,49	0,19
Summe . .	100,17	100,28	100,03	100,55	99,88
Unlöslicher Rückstand					
SiO ₂	67,39	68,55	72,02	68,38	70,96
Al ₂ O ₃	15,53	15,10	17,93	15,07	18,49
Fe ₂ O ₃	6,43	6,66	1,98	6,81	2,38
CaO	1,88	1,52	0,46	1,65	0,54
MgO	2,19	2,45	1,05	2,19	1,17
K ₂ O	5,83	5,24	5,87	5,52	5,80
Na ₂ O	0,86	0,62	0,86	0,54	0,67
Summe . .	100,11	100,14	100,17	100,16	100,01
Bauschanalyse					
SiO ₂	5,91	6,35	7,04	6,35	5,69
Al ₂ O ₃	1,44	1,53	2,01	1,49	1,55
Fe ₂ O ₃	1,57	1,56	0,65	1,58	0,71
CaO	49,42	49,02	49,20	49,27	50,29
MgO	1,53	1,58	0,65	1,55	0,72
K ₂ O	0,50	0,47	0,57	0,50	0,47
Na ₂ O	0,07	0,05	0,08	0,05	0,05
CO ₂	38,50	38,31	38,56	38,41	38,29
Hydr. H ₂ O .	0,72	0,97	1,10	0,88	1,82
Feuchtigkeit	0,52	0,44	0,18	0,49	0,19
Summe . .	100,18	100,28	100,04	100,57	99,88

Vergleicht man zunächst die Befunde der HCl-Auszüge untereinander, so läßt sich erkennen, daß bei der Göttinger Versuchsserie der in HCl unlösliche Rückstand mit der Dauer des Verwitterungsvorganges zugenommen hat, solches aber für die Brockenserie nicht zutrifft, sondern hier nach anfänglicher Zunahme ein deutlicher Abfall nachzuweisen ist. Die Kieselsäure hat in beiden Fällen nach anfänglichem Gleichbleiben eine Verminderung erfahren, was wahrscheinlich mit ihrer nach der Abfuhr des leichtlöslichen Anteils eingetretenen späteren Schwerlöslichkeit in Verbindung zu bringen ist. Der Gehalt an Tonerde hat in beiden Fällen eine wenn auch nicht gleichartige Vermehrung erfahren, die in der Göttinger Serie am größten ausgefallen ist. Die mit der Zeit erfolgte geringere Löslichkeit von Fe_2O_3 tritt in beiden Serien deutlich hervor und gleiches gilt in bezug auf MgO , während die Werte für CaO kaum nennenswerte Unterschiede aufweisen. Solches gilt in gleichem, wenn nicht sogar noch erhöhtem Maße für CO_2 , P_2O_5 und die Alkalien. Das Hydratwasser läßt, wie nicht anders zu erwarten, ein deutliches Zunehmen mit der Dauer des Verwitterungsvorganges in beiden Serien erkennen.

Der Gesamtkieselsäuregehalt zeigt denn auch in Übereinstimmung mit den Befunden der für den „unlöslichen Rückstand“ im HCl-Auszug ermittelten Verhältnisse für den Göttinger Versuch eine Vermehrung, in der Brockenserie eine Verminderung an. Auch dasselbe ist für die Tonerde, wenn auch z. T. nur relativ, der Fall, so daß in der Aufbereitung des Silikatanteils unter den verschiedenen Klimaeinflüssen wohl ein unterschiedliches Verhalten erkannt werden kann, und zwar in dem Sinne, daß das Klima der Ebene den Verwitterungsvorgang etwas beschleunigt hat. Desgleichen spricht der noch etwas geringer vorhandene Gehalt an Fe_2O_3 , MgO und CaO im Göttinger Verwitterungsprodukt von 1934 hierfür.

Daß eine Umwandlung des nichtkarbonatischen Anteils des Muschelkalks stattgefunden hat, ergibt sich, wie die Befunde für den unlöslichen Rückstand dartun, auch in beiden Fällen der Verwitterung, wenn auch nicht in ganz gleichem Ausmaße, aus der Zunahme für SiO_2 und Al_2O_3 sowie der Abnahme von Fe_2O_3 , CaO und MgO , wenschon die Alkalien in dieser Hinsicht nur ganz geringe Einflüsse zu verzeichnen haben. Es scheint nach den Befunden des in HCl unlöslichen Rückstandes, als wenn dieser Anteil des Gesteins, d. h. der nichtkarbonatische, eigentümlicherweise am meisten bei der Verwitterung in Mitleidenschaft gezogen worden ist, denn es haben die Kieselsäure und Tonerde einerseits eine immerhin erhebliche Vermehrung erfahren, die auf Kosten der Fortfuhr von Fe_2O_3 , CaO und MgO andererseits erfolgt ist, wogegen die Alkalien ziemlich unberührt geblieben sind. Diese Zunahme von SiO_2 und Al_2O_3 auf der einen und

die Abnahme von Fe_2O_3 , CaO und MgO auf der anderen Seite tritt aber in erhöhtem Maße in der Göttinger Versuchsserie auf, so daß auch hiernach die Verwitterung im Gebiet der Ebene etwas stärker zur Wirkung gelangt ist. Nun neigt man aber seit alters her der Auffassung zu, daß bei der Verwitterung von Kalkgesteinen durch die rein aufschließende Tätigkeit des mit CO_2 beladenen Wassers zunächst die Karbonate in Lösung gehen und der nichtkarbonatische Anteil erst später durch die hydrolytische Wirkung des Wassers zur Zerlegung gebracht wird. Hierfür sprechen unsere Befunde jedoch eigentlich nicht, denn der Gesamtgehalt an CaO und CO_2 ist in beiden Fällen der verschiedenen Verwitterungseinflüsse nahezu gleichgeblieben, nur die an CO_2 gebundenen kleinen Mengen von MgO sind beträchtlich in Lösung gegangen. Dieses Verhalten dürfte aber damit zu erklären sein, daß im Anfang des Verwitterungsvollzuges, und dieser liegt ja unzweifelhaft in unseren Stufen, wie schon allein der bloße Augenschein lehrt, vor, nur erst wenig von den karbonatischen Anteilen in Lösung gegangen ist und daher noch nicht das erst in den Endstadien der Verwitterung stark zum Ausdruck gelangende Bild von der Fortfuhr der Karbonate prägnant in Erscheinung tritt, wenn auch wohl schon durch die Vermehrung des nichtkarbonatischen Anteils in unseren Proben die Richtung des Verwitterungsverlaufes in dem oben angedeuteten Sinne angebahnt wird. Die des weiteren dabei festgestellte leichtere Löslichkeit des Magnesiumkarbonats, die sich gleichfalls nicht mit den üblichen Ansichten über die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Erdalkalikarbonate deckt, steht aber durchaus in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von uns, nach welchen kleine Mengen von MgCO_3 in Gegenwart von großen Mengen CaCO_3 in einem Kalkgestein leichter als das Calciumkarbonat in Lösung gehen, ebenso wie das Umgekehrte beim Überschuß von MgCO_3 zutrifft ¹⁾.

Die in gleicher Weise für die Verwitterung des Buntsandsteins ermittelten Befunde geben nachstehendes Bild, wobei nochmals darauf hingewiesen sein möge, daß sich in der Sandprobe des Jahres 1934 der Versuchsserie Göttingen die Einflüsse der Mitwirkung der Ameisen geltend gemacht haben, so daß diese Werte nicht unmittelbar zum Vergleich herangezogen werden können. Aus diesem Grunde sei auch zunächst in der Auswertung der Befunde auf diejenigen der Brockenserie eingegangen (vgl. S. 537). Ferner sind noch des besseren Vergleiches halber die Befunde der Bauschanalysen auf wasserfreie Substanz umgerechnet worden.

Ziehen wir zuerst die Bauschanalysen der Brockenserie heran, so zeigt sich, falls wir nur die zuoberst gelegenen, besonders der Ver-

¹⁾ Siehe E. Blanck und F. Alten, Experimenteile Beiträge zur Entstehung der Mediterran-Roterde. Landw. Versuchsstat. 103, 80, 1925.

witterung ausgesetzten Sandsteinbruchstücke berücksichtigen, daß mit der Dauer des Verwitterungsvollzuges die Kieselsäure abgenommen hat, ebenso Fe_2O_3 , CaO , MgO und K_2O , wobei allerdings ein anfängliches, vorübergehendes Steigen der letzten Bestandteile zu beobachten ist, was wohl damit im Zusammenhang stehen dürfte, daß die Hydrolyse des Wassers anfangs noch nicht stark genug zur Geltung kommt. Mit dem Abfall der Kieselsäure wächst die Zunahme der Tonerde und Na_2O und P_2O_5 sind bei der Verwitterung kaum in Mitleidenschaft gezogen worden. Der Vergleich dieser Befunde mit denjenigen der in den Gefäßen zuunterst gelegenen Bruchstücke weist in diesen auf eine anfänglich (1927) nur mit Ausnahme für Fe_2O_3 und MgO geringfügige Veränderung hin, während am Schluß des Versuches überhaupt kein wesentlicher Unterschied mehr zwischen der Zusammensetzung der zuoberst und zuunterst gelegenen Bruchstücke besteht, ebenso wie der aus den Sandsteinbruchstücken hervorgegangene Sand nahezu die gleiche Zusammensetzung wie diese zeigt. Ganz den gleichen Verlauf lassen auch die in HCl unlöslichen Rückstände aller Stufen erkennen, so daß mit Ausnahme der Tonerde und des Natrons auf eine allmähliche Verarmung aller Bestandteile des Buntsandsteins durch den Verwitterungsprozeß geschlossen werden kann.

Wie jedoch die Befunde des HCl -Auszuges lehren, handelt es sich in der Entfernung der genannten Bestandteile um solche, die der Bindemittelsubstanz des Sandsteins angehören. Die Kieselsäure des Sandsteinbindemittels selbst erweist sich als verhältnismäßig recht reichlich löslich, welcher Löslichkeitsgrad aber mit der Dauer des Versuches abgenommen hat. Das Eisenoxyd hat nahezu die gleiche Löslichkeit behalten, während die Tonerde mit fortschreitender Verwitterung löslicher geworden ist. Ähnliches gilt für die Magnesia und vielleicht auch für die Alkalien. Der Kalk, der im Gestein als im Silikatverband vorhanden angenommen werden muß, ist durch die Verwitterung löslicher geworden, so daß, wie die Bauschanalyse dartut, zum Schluß nur noch geringe Mengen davon zugegen sind.

Lassen wir die Befunde des Verwitterungssandes der Göttinger Serie unberücksichtigt, so ergeben die Analysendaten dieser Serie im großen und ganzen das nämliche Bild von dem Verlauf der Verwitterung des Buntsandsteins auf dem Göttinger Versuchsfeld. Zwar sind wohl einige Daten vorhanden, die sich abweichend erweisen, doch sind sie nicht von so großer Bedeutung, als daß man aus ihnen auf einen andersartigen Gang des Verwitterungsverlaufes infolge des verschiedenen Klimaeinflusses schließen könnte. Nur der Einfluß der Ameisen, der als ein Faktor biologischer Verwitterung zu gelten hat, hat sich auf die Zusammensetzung des Sandes recht deutlich ausgewirkt. Wenn solches nun auch nicht im hervorragenden Maße in

	Ursprüng- liche Zu- sammen- setzung	zuoberst gelegene Gesteinsbrocken		zuunterst gelegene Gesteinsbrocken		Ver- witterungs- sand
	1922 %	1927 %	1934 %	1927 %	1934 %	1934 %
HCl-Auszug						
Gesamt-SiO ₂	1,20	0,49	0,50	0,47	0,52	1,57
Karbonatlösl. SiO ₂	0,43	0,40	0,40	0,38	0,42	1,45
HCl-lösl. SiO ₂	0,77	0,09	0,11	0,09	0,10	0,12
Al ₂ O ₃	0,14	0,04	0,44	0,07	0,46	1,27
Fe ₂ O ₃	0,70	0,91	0,74	0,89	0,75	1,06
CaO	Sp.	0,11	0,07	0,04	0,08	0,38
MgO	0,07	0,05	0,09	0,04	0,09	0,18
K ₂ O	st. Sp.	Sp.	0,03	Sp.	0,04	0,10
Na ₂ O	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,01	0,05	0,04	0,12
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	0,01	0,04
Unlöslicher Rückstand						
SiO ₂	94,95	93,87	93,14	94,59	92,72	91,70
Al ₂ O ₃	0,29	1,01	4,47	0,66	4,90	5,49
Fe ₂ O ₃	1,27	1,23	0,12	1,62	0,10	0,37
CaO	0,75	0,79	0,12	0,19	0,18	0,22
MgO	0,01	0,26	0,05	0,41	0,07	0,09
K ₂ O	2,30	2,21	1,73	2,11	1,79	1,69
Na ₂ O	0,42	0,63	0,50	0,42	0,48	0,56
Summe	99,99	100,00	100,13	100,00	100,24	100,12
Bauschanalyse (direkte Analysenbefunde)						
SiO ₂	92,97	92,36	91,19	93,21	90,88	86,28
Al ₂ O ₃	0,42	1,03	4,81	0,72	5,26	6,43
Fe ₂ O ₃	1,93	2,12	0,86	2,48	0,85	1,41
CaO	0,73	0,89	0,19	0,23	0,25	0,59
MgO	0,08	0,31	0,14	0,44	0,15	0,26
K ₂ O	2,23	2,17	1,72	2,08	1,79	1,69
Na ₂ O	0,41	0,62	0,49	0,41	0,48	0,54
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,01	0,05	0,04	0,12
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	0,01	0,04
Hydratwasser	0,15	0,51	0,52	0,28	0,38	0,86
Feuchtigkeit	1,04	0,05	0,20	0,14	0,13	1,90
Summe	100,06	100,11	100,13	100,04	100,22	100,12
Bauschanalyse (berechnet auf wasserfreie Substanz)						
SiO ₂	93,91	92,30	91,26	93,30	90,80	87,84
Al ₂ O ₃	0,42	1,03	4,81	0,72	5,26	6,55
Fe ₂ O ₃	1,95	2,12	0,86	2,48	0,85	1,43
CaO	0,74	0,89	0,19	0,23	0,25	0,60
MgO	0,08	0,31	0,14	0,44	0,15	0,26
K ₂ O	2,25	2,17	1,72	2,08	1,79	1,72
Na ₂ O	0,41	0,62	0,49	0,41	0,48	0,55
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,01	0,05	0,04	0,12
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	0,01	0,04
Hydratwasser	0,15	0,51	0,52	0,28	0,38	0,88
Summe	100,01	100,00	100,00	99,99	100,01	99,99

	Ursprüngliche Zusammensetzung	zuoberst gelegene Gesteinsbrocken		zuunterst gelegene Gesteinsbrocken		Verwitterungs-sand
	1922 %	1927 %	1934 %	1927 %	1934 %	1934 %
HCl-Auszug						
Gesamt-SiO ₂ .	1,20	0,46	0,47	0,46	0,50	0,46
Karbonatlösl.						
SiO ₂	0,43	0,38	0,37	0,38	0,40	0,37
HCl-lösl. SiO ₂	0,77	0,08	0,10	0,08	0,10	0,09
Al ₂ O ₃	0,14	0,09	0,24	0,07	0,26	0,30
Fe ₂ O ₃	0,70	0,92	0,87	1,01	0,85	0,90
CaO	Sp.	0,11	0,07	0,07	0,07	0,08
MgO	0,07	0,05	0,10	0,05	0,10	0,12
K ₂ O	st. Sp.	Sp.	0,03	st. Sp.	0,03	0,02
Na ₂ O	st. Sp.	Sp.	0,01	st. Sp.	Sp.	0,004
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.
Unlöslicher Rückstand						
SiO ₂	94,95	93,91	92,28	94,34	92,99	92,55
Al ₂ O ₃	0,29	1,32	5,13	0,63	5,01	5,09
Fe ₂ O ₃	1,27	0,72	0,29	1,46	0,10	0,08
CaO	0,75	0,81	0,15	0,62	0,09	0,08
MgO	0,01	0,33	0,05	0,41	0,04	0,03
K ₂ O	2,30	2,46	1,56	1,95	1,68	1,70
Na ₂ O	0,42	0,44	0,44	0,59	0,46	0,47
Summe	99,99	99,99	99,90	100,00	100,37	100,00
Bauschanalyse (direkte Analysenbefunde)						
SiO ₂	92,97	92,36	90,46	92,92	91,25	90,29
Al ₂ O ₃	0,42	1,39	5,26	0,69	5,17	5,26
Fe ₂ O ₃	1,93	1,63	1,15	2,45	0,95	0,98
CaO	0,73	0,91	0,22	0,68	0,16	0,16
MgO	0,08	0,37	0,15	0,45	0,14	0,15
K ₂ O	2,23	2,42	1,56	1,92	1,68	1,68
Na ₂ O	0,41	0,43	0,44	0,58	0,45	0,46
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.
Hydratwasser	0,15	0,40	0,53	0,30	0,45	0,15
Feuchtigkeit .	1,04	0,12	0,08	0,11	0,07	0,83
Summe	100,06	100,08	99,90	100,15	100,37	100,01
Bauschanalyse (berechnet auf wasserfreie Substanz)						
SiO ₂	93,91	92,40	90,62	92,88	90,98	91,04
Al ₂ O ₃	0,42	1,39	5,27	0,69	5,15	5,30
Fe ₂ O ₃	1,95	1,63	1,15	2,45	0,95	0,99
CaO	0,74	0,91	0,22	0,68	0,16	0,16
MgO	0,08	0,37	0,15	0,45	0,14	0,15
K ₂ O	2,25	2,42	1,56	1,92	1,67	1,69
Na ₂ O	0,41	0,43	0,44	0,58	0,45	0,46
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
SO ₃	0,05	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.
Hydratwasser	0,15	0,40	0,53	0,30	0,45	0,15
Summe	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99

dem in HCl-unlöslichen Rückstand zur Geltung kommt, so tritt es um so deutlicher im HCl-löslichen Anteil und in der Bauschanalyse in Erscheinung. So zeigt sich der unlösliche Rückstand der zuunterst gelegenen Gesteinsbrocken des Jahres 1934 in seiner Zusammensetzung nicht als so sehr erheblich von demjenigen des Verwitterungssandes abweichend, aber der Vergleich der beiden Sande, die wir infolge der oben dargelegten Feststellung von einem gleichartigen Verlauf der Verwitterung des Sandsteins sowohl auf dem Brocken als auch in Göttingen bei Nichtanteilmahme der Ameisen am Aufbereitungsvorgang als recht gleichartig beschaffen ansehen dürften, läßt eine starke Verschiedenheit zugunsten der Tätigkeit besagter Tiere erkennen. Sie macht sich, wie gesagt, nicht nur in Hinsicht auf den Löslichkeitsgrad der einzelnen Bestandteile bemerkbar, sondern wirkt sich auch auf die Gesamtzusammensetzung des Sandes aus.

Zusammenfassend ist den vorliegenden Untersuchungen zu entnehmen, daß Muschelkalk und Buntsandstein, die während einer Zeitdauer von 12 Jahren den atmosphärischen Einflüssen zweier klimatisch sehr verschiedener Standorte ausgesetzt waren, eine immerhin schon recht deutlich in Erscheinung tretende chemische Verwitterung durchgemacht haben. Dabei haben sich die verschiedenen Klimaeinflüsse auf den Verlauf der Sandsteinverwitterung sowohl hinsichtlich der Intensität als auch der Richtung nach als nahezu gleich ergeben, während der Kalk unter dem Einfluß des Göttinger Klimas eine etwas abweichende und auch etwas stärkere chemische Aufbereitung als unter den klimatischen Verhältnissen des Brockengebietes erfahren hat.

Die trotz abweichender klimatischer Bedingungen erfolgte gleichartige Verwitterung des Sandsteins erklärt sich vermutlich dadurch, daß bei der chemischen Verwitterung desselben nur die Bindemittelsubstanz in Mitleidenschaft gezogen wird, die an sich, nämlich als Folge ihrer Natur und Beschaffenheit¹⁾, ein den atmosphärischen Verwitterungseinflüssen leicht zugängliches Substrat darstellt, so daß hier die graduell verschiedenen Einflüsse weniger von Bedeutung sind, da schon geringer wirksame Lösungsagentien imstande sind, die Zerlegung und Aufbereitung hervorzurufen. Bei der chemischen Verwitterung des Kalkgesteins liegen die Verhältnisse jedoch insofern etwas anders, als dasselbe von Natur ein viel härteres und äußerlich, bedingt durch die Beschaffenheit seiner Angriffsfläche, viel weniger angreifbares Gestein ist, das zur Hauptsache aus Karbonat besteht und demzufolge erst durch eine sehr große Menge von lösenden Agentien (H_2O und CO_2) der chemischen Zerlegung unterliegt, so daß, wie schon betont,

¹⁾ Vgl. E. Blanck, Gestein und Boden in ihrer Beziehung zur Pflanzenernährung, insbesondere die ernährungsphysiologische Bedeutung der Sandsteinbindemittelsubstanz. Landw. Versuchsstat. 77, 129—216, 1912.

dieser Lösungsvorgang erst in den späteren Stadien, also nach langandauernder Verwitterung, deutlich in Erscheinung treten wird. Anfänglich wird sich daher die chemische Verwitterung nur in einer hydrolytischen Zerlegung des nichtkarbonatischen Anteils auswirken, und diese Wirkung wird um so stärker sein müssen, je günstiger hierfür die klimatischen Verhältnisse sind. Solches trifft aber unbedingt für die örtlichen Verhältnisse Göttingens gegenüber denjenigen des Brockens zu, da hier die für die hydrolytische Tätigkeit des Wassers erforderlichen klimatischen Faktoren in Gestalt von reichlicher Feuchtigkeit und Wärme vorhanden sind.

Nach den meteorologischen Daten der Jahre 1922—1927¹⁾, die wir aber wegen Raumersparung nicht mehr für die weiteren Jahre bis 1934 zur Wiedergabe gebracht haben, zeichnet sich das Brockenklima gegenüber dem Göttinger Klima durch einen höheren relativen Feuchtigkeitsgehalt, höhere Niederschlagsmenge, aber geringere Temperatur aus, während die Sonnenscheindauer nur um ein ganz geringes Plus auf dem Brocken überwiegt. Wir kommen infolgedessen auch auf Grund der Ergebnisse vorliegender Untersuchung zu einer Bestätigung der erst vor kurzer Zeit von uns ausgesprochenen Auffassung²⁾, daß die Temperatur für die chemische Verwitterung den wesentlichsten Faktor darstellt, denn wenn auch auf dem Brocken die Niederschlagsmenge und der relative Feuchtigkeitsgrad weit überwiegen, so muß der höheren Temperatur, wenn auch nur gepaart mit geringerer Feuchtigkeit, in Göttingen der vorwiegendste Wirkungsfaktor für die hier etwas stärker ausgefallene chemische Aufbereitung des Muschelkalkes zugeschrieben werden.

¹⁾ Vgl. E. Blanck und A. Rieser, l. c. S. 447—452.

²⁾ E. Blanck, A. Rieser und E. v. Oldershausen, Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung Chiles. *Chemie der Erde* 8, 439, 1933. — Sowie E. Blanck, *Verwitterung und Bodenbildung in den extremsten Gebieten der Erde. Ernährung der Pflanze*, Berlin, 30, 234, 1934.

Göttingen, im Mai 1935.
